

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

**RUPTURE INTERLAMINAIRE EN MODE I
DANS LES COMPOSITES UNIDIRECTIONNELS
POLYPROPYLENE/FIBRES DE VERRE**

**FLORENCE PERRIN
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE ET DES MATÉRIAUX
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL**

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)
SEPTEMBRE 2000**



**National Library
of Canada**

**Acquisitions and
Bibliographic Services**

**385 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada**

**Bibliothèque nationale
du Canada**

**Acquisitions et
services bibliographiques**

**385, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada**

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-60912-X

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

**RUPTURE INTERLAMINAIRE EN MODE I
DANS LES COMPOSITES UNIDIRECTIONNELS
POLYPROPYLENE/FIBRES DE VERRE**

présenté par : PERRIN Florence

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. FISA Bohuslav, Ph.D., président

M. DICKSON J. Ivan, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. BUREAU Martin, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. AIT-KADI Abdellatif, Ph.D., membre

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement M. Martin Bureau pour son encadrement motivant, ainsi que M. J-Ivan Dickson pour m'avoir permis de mener à bien cette étude. J'adresse également un remerciement particulier à Mme Johanne Denault pour avoir initié ce projet. Enfin, merci à toutes les personnes travaillant à l'Institut des matériaux industriels (CNRC) pour avoir contribué au bon déroulement de mes travaux.

RÉSUMÉ

En raison de leurs avantages (faible coût de mise en forme, longue durée de vie, recyclabilité, stabilité thermique, bonne propriété à l'impact), les composites à matrice thermoplastiques sont des matériaux d'intérêt commercial. Les laminés mis en forme à partir de préimprégnés de fibres continues constituent en particulier une catégorie de composites couramment utilisés dans l'industrie. Du fait de leurs conditions thermiques (température de moulage et taux de refroidissement) et mécaniques (pression, caractéristiques du moule), les procédés industriels de moulage par compression, autoclave, moulage sous vide ou thermoformage/estampage ont un effet important sur la qualité de la consolidation de par le montant de porosité, les caractéristiques de la structure cristalline et la distribution des fibres. Les résultats publiés montrent quelques effets des conditions de moulage sur les propriétés mécaniques courantes (traction et flexion) des composites, alors que les propriétés en rupture interlaminaire, généralement moins étudiées, semblent en être plus influencées.

L'influence de la température de moulage et de la vitesse de refroidissement ainsi que de la température d'essai sur le comportement mécanique, et notamment celui en rupture interlaminaire, de composites unidirectionnels polypropylène/fibres de verre (PP/FV) a été étudiée. Le système PP/FV utilisé est un composite à fibres de verre continues ensimées au silane avec une matrice PP-choc (comprenant une phase élastomère) et contenant du PP greffé à l'anhydride maléique afin d'améliorer l'adhésion fibres-matrice. Le comportement en rupture interlaminaire est étudié par un essai de ténacité en mode I au moyen de l'éprouvette DCB (*Double Cantilever Beam*).

Trois différentes conditions de moulage des composites PP/FV ont été étudiées. Les deux premières correspondent à un moulage par compression à 200°C suivi d'un refroidissement à deux taux différents de 10°C/min et 1°C/min. La troisième condition correspond à un moulage par compression à une température critique de 163°C suivi d'un

refroidissement à 10°C/min. L'étude microstructurale pour les trois conditions est réalisée par l'observation d'échantillons polis et attaqués par une solution de permanganate de potassium, ainsi que par analyse calorimétrique DSC. Une microstructure très différente de la matrice PP est observée dans chaque cas malgré une cristallinité qui varie peu d'une condition à l'autre. Pour les composites moulés à 200°C, l'effet d'un refroidissement à 10°C/min produit une structure sphérolitique homogène et cohésive avec un degré de cristallinité de 40-45%. Si une cristallinité semblable est obtenue après un refroidissement plus lent à 1°C/min, une structure sphérolitique hétérogène plus grossière est formée. Les joints intersphérolitiques sont dans ce cas plus espacés, comprenant une densité plus faible de phase amorphe. Un taux de vide plus marqué est mesuré dans le composite pour cette condition. L'effet d'une basse température de moulage à 163°C conduit à la formation d'une structure plus cristalline et très fine, mais aussi à une mauvaise distribution des fibres dans le composite.

Les essais de rupture interlaminaire en quasi-statique sont menés pour les trois conditions à deux températures d'essai; une, au-dessus (23°C) et une, en dessous (-40°C) de la transition vitreuse du PP ($T_g \approx 9^\circ\text{C}$). Les valeurs de la ténacité G_{IC} sont déterminées par la méthode de la calibration de complaisance. À 23°C, le composite moulé à 200°C et refroidi à 10°C/min présente une très bonne ténacité à l'initiation ($G_{IC,init} = 1270 \text{ J/m}^2$). L'analyse des surfaces de rupture au microscope électronique à balayage montre que la propagation de fissure a lieu à l'interface fibres-matrice. Un refroidissement lent à 1°C/min ainsi qu'une température basse de moulage à 163°C mène tous deux à une diminution de la ténacité ($G_{IC,init} = 200 \text{ J/m}^2$). Dans le cas du refroidissement à 1°C/min, les joints intersphérolitiques constituant des zones de faiblesse deviennent des lieux privilégiés pour la propagation, expliquant ainsi la faible ténacité obtenue. La fissure se propage alors préférentiellement dans la matrice plutôt qu'à l'interface fibres-matrice. Dans les composites moulés à basse température, la mauvaise distribution des fibres force la fissure à se propager au travers de régions étendues de matrice avant de rejoindre l'interface fibres-matrice, diminuant ainsi la ténacité. Pour chaque condition, les courbes

de résistance à la propagation ou courbes R établies permettent de suivre l'évolution de la ténacité $G_{IC,prop}$ au cours de la propagation de fissure et ainsi d'évaluer le montant de pontage de fibres (*fiber-bridging*) créé.

À -40°C , les essais DCB montrent un comportement instable des composites testés se manifestant par une alternance de propagation stable et de propagation instable. Une propagation stable se manifeste lorsque la fissure nécessite, pour continuer sa propagation, du maintien ou d'une augmentation de la charge appliquée. Une propagation instable se manifeste lorsque la fissure se propage soudainement dès qu'une certaine force-seuil est atteinte. La ténacité à l'initiation ainsi qu'aux points de début et de fin d'instabilité est déterminée par la méthode de la calibration de complaisance. Les résultats comparatifs montrent peu de variation de la ténacité en initiation et en propagation à 23°C et à -40°C . La ténacité en propagation instable est également en accord avec les valeurs de $G_{IC,init}$ à 23°C . La corrélation entre la stabilité de la propagation et la ductilité de la matrice a été vérifiée. Une absence de déchirement est observée dans les régions de propagation instable alors que du déchirement est présent dans les régions de propagation stable. L'effet de la température est visible sur l'étirement de la matrice dans les régions de propagation stable où l'on observe moins de ductilité à -40°C .

Les essais de fatigue interlaminaire ont été réalisés en utilisant l'éprouvette CT. Les courbes de propagation de fissure des composites moulés à 200°C et refroidis à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ont pu être comparées. Les coefficients de l'équation de Paris déterminés pour le composite refroidi à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sont comparables à ceux d'un composite très tenace comme le PEEK/fibres de carbone, et pour le composite refroidi à $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ à ceux d'un composite peu tenace comme l'époxy/fibres de verre. À des vitesses de propagation élevées de 10^{-2} mm/cycle, les valeurs de $G_{I,max}$ déterminées par l'essai CT en fatigue concordent avec celles de $G_{IC,init}$ déterminées en quasi-statique par l'essai DCB.

Les conditions de moulage des composites PP/FV ont un effet considérable sur leurs propriétés en rupture interlaminaire. Le changement de microstructure occasionné suite à une baisse de refroidissement, ou la mauvaise distribution des fibres suite à une température plus basse de moulage font chuter la ténacité en mode I. Si la cristallinité varie peu, la microstructure de la matrice est dans chaque condition très différente. Néanmoins, quelles que soient les conditions de refroidissement ou de température utilisées, le système composite PP/FV étudié présente une ténacité en mode I relativement élevée comparativement à d'autres systèmes composites.

Dans ce travail, la fusion et la cristallisation de la matrice lors du moulage par compression se font dans des conditions statiques, au repos. L'effet de contraintes de cisaillement interfaciales entre les fibres et la matrice pouvant survenir suite au glissement des fibres lors du moulage de pièces de géométrie complexe, ou suite à un refroidissement très rapide n'a pas été considéré ici. Un suivi *in situ* du processus de cristallisation lors du moulage doit être réalisé pour étudier l'effet de ces contraintes interfaciales sur la cristallisation de la matrice aux alentours des fibres, ainsi que ses conséquences sur le mode de fissuration.

ABSTRACT

Because of their low production cost, unlimited shelf-life, recyclability, thermal stability and high impact resistance, thermoplastic matrix composites present a definite commercial interest. Laminates prepared from continuous fiber preregs are commonly employed. Due to their thermal (molding temperature and cooling rate) and mechanical (pressure and molding shape) conditions, industrial forming processes, such as compression molding, autoclave molding, vacuum molding and thermoforming/stamping, have a great influence on the quality of such composites, through their influence on the void content, crystalline matrix morphology and fiber distribution. Previously published results have shown some effect of the molding conditions on the traditional (tension and bending) mechanical properties of composites; whereas, some of the interlaminar properties, although less often studied, appeared more affected by the molding conditions.

The influence of the molding temperature and cooling rate and of the testing temperature on the mechanical behaviour, especially the interlaminar fracture behaviour of unidirectional polypropylene/glass fiber (PP/GF) composites, was studied. The PP/GF system studied is a continuous silane-treated glass-fiber composite with an impact-modified PP matrix (containing an elastomeric phase) containing maleic anhydride grafted PP to enhance the adhesion between the fibers and the matrix. The interlaminar fracture behaviour has been studied through a mode I fracture toughness test using DCB (Double Cantilever Beam) specimens.

Three different molding conditions were employed. Two of these conditions consisted in compression molding of PP/GF composites at 200°C and then cooling at rates of either 10°C/min or 1°C/min. The other condition consisted in compression molding at a critical temperature of 163°C and then cooling at 10°C/min. The morphological study of the composite produced for each condition was realized by the observation of polished and

etched samples and a DSC analysis. Each condition presented a very different morphology of the PP matrix in spite of little change in the amount of crystallinity being detected. For the composites molded at 200°C, a cooling rate of 10°C/min led to a homogeneous and cohesive spherulitic matrix structure with a degree of crystallinity of 40-45%. A similar degree of crystallinity was obtained for a lower cooling rate of 1°C/min; however, the spherulitic matrix structure was more heterogeneous and coarser. The distance between interspherulitic boundaries was larger with a lower amorphous tie chain density. A higher void content in the composite was measured in this condition. The effect of a lower molding temperature of 163°C led to the formation of a very fine crystalline matrix structure and to a poor fiber distribution in the composite.

Interlaminar quasi-static fracture tests were performed for these three conditions at two different temperatures; one (23°C) above and the other (-40°C) below the glass transition temperature of PP ($T_g \approx 9^\circ\text{C}$). The fracture toughness G_{IC} values were determined by the compliance calibration method. At 23°C, the composites molded at 200°C and cooled at 10°C/min presented a good initial fracture toughness ($G_{IC,init} = 1270 \text{ J/m}^2$). The fracture surface analysis using scanning electron microscopy showed that the propagation occurred at the fiber-matrix interface. A low cooling rate of 1°C/min and a low molding temperature at 163°C both led to a reduced fracture toughness ($G_{IC,init} = 200 \text{ J/m}^2$). In the case of the low cooling rate of 1°C/min, the weaker interspherulitic boundaries provided a privileged path for propagation, in agreement with the low fracture toughness obtained. The crack then propagated preferentially in the matrix instead of at the fiber-matrix interface. In the composites molded at 163°C, the poor fiber distribution forced the crack to propagate through matrix-rich regions before reaching the fiber-matrix interface, thus leading to a decrease in the fracture toughness. For each condition, the propagation resistance or R curves obtained allowed to follow the evolution of the fracture toughness during propagation and to evaluate the effect of fiber-bridging.

At -40°C , the DCB tests showed an alternance of stable and unstable propagation. Stable propagation occurs when the crack requires a constant or an increasing applied load to continue its propagation. Unstable propagation occurs when sudden propagation of the crack is obtained at a certain load threshold. The applied G_I value at the onset of stable crack propagation and at the onset and at the end of instability were calculated by the compliance calibration method. Comparative results only showed a small variation of the onset and propagation fracture toughness at 23°C and -40°C . The fracture toughness values measured during unstable propagation agree with the $G_{IC,init}$ values at 23°C . The correlation between the propagation stability and the matrix ductility was verified. No matrix stretching was observed in unstable propagation regions although matrix stretching was present in stable propagation regions. The effect of the temperature can be observed on the matrix stretching in the stable propagation regions where less ductility is observed at -40°C .

Interlaminar fatigue tests were performed using CT specimens. Crack propagation curves of the composites molded at 200°C and cooled at $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ and $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ were compared. Paris equation coefficients determined for the composites cooled at $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ and at $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ were reasonably similar respectively to those of a high fracture toughness composite, such as PEEK/carbon fiber, and a low fracture toughness composite, such as epoxy/glass fiber. At a high fatigue crack growth rate of 10^{-2} mm/cycle, $G_{I,max}$ values determined from fatigue tests using CT specimens were in good agreement with the $G_{IC,init}$ values determined from quasi-static tests using DCB specimens.

The molding conditions of PP/GF composites had a considerable effect on the interlaminar fracture properties. The morphological matrix change resulting from a decrease in the cooling rate or a poor fiber distribution resulting from a decrease of the molding temperature were both responsible for a decrease in the mode I fracture toughness. In spite of no significant change in the degree of crystallinity being observed, the matrix morphology varied considerably with the molding conditions. However,

irrespective of these conditions, the composite system studied presents a relative high fracture toughness compared to other composite systems.

In the present study, melting and crystallization during compression molding occurred under quiescent conditions. The interfacial shear stress effect between the fibers and the matrix resulting from motion of fibers during molding in the case of certain regions of a molded part with a complex shape or after rapid cooling was not considered. The crystallization process should be studied *in situ* during molding in order to investigate the effect of the interfacial shear stress on the crystallisation of the PP matrix around the fibers and its consequences on crack propagation.

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements.....	iv
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT.....	ix
TABLE DES MATIÈRES	xiii
LISTE DES TABLEAUX.....	xvii
LISTE DES FIGURES	xviii
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xxii
LISTE DES ANNEXES	xxiv
 CHAPITRE 1. INTRODUCTION	 1
 CHAPITRE 2. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE : RUPTURE INTERLAMINAIRE DANS LES COMPOSITES À MATRICE POLYMÈRE	 3
2.1. CONCEPT DE LA RUPTURE INTERLAMINAIRE	3
2.2. TÉNACITÉ EN MODE I	7
2.2.1. Géométrie DCB	7
2.2.1.1. Poche de résine	10
2.2.1.2. <i>Fiber-bridging</i>	12
2.2.2. Calcul de la ténacité	15
2.2.2.1. Méthodes utilisées.....	15
2.2.2.2. Facteurs correctifs.....	18
2.2.3. Courbe R	19
2.2.3.1. Origine et explication.....	19
2.2.3.2. Facteurs influants	22
2.2.4. Comportement en fatigue.....	24
2.2.4.1. Courbe de fatigue $da/dN-\Delta G_I$	25

2.2.4.2. Courbe de fatigue $G_{\text{Imax}}-N_{\text{init}}$	28
2.3. INFLUENCES SUR LA TÉNACITÉ DES COMPOSITES	30
2.3.1. Nature de la matrice	30
2.3.2. Configuration des fibres.....	32
2.3.3. Conditions de mise en forme	33
2.3.3.1. Morphologie des thermoplastiques semi-cristallins.....	34
2.3.3.2. Taux de refroidissement.....	35
2.3.3.3. Température de moulage.....	38
2.3.4. Conditions d'essai	38
2.3.4.1. Comportement de la matrice en fonction de la température	39
2.3.4.2. Température d'essai	40
2.3.4.3. Vitesse de charge	42
CHAPITRE 3. MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE.....	44
3.1. MATÉRIAUX ET MISE EN FORME	44
3.2. CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE.....	45
3.2.1. Analyse DSC.....	45
3.2.2. Taux de vide.....	46
3.3. OBSERVATION MICROSCOPIQUE	47
3.3.1. Polissage	47
3.3.2. Attaque chimique	47
3.3.3. Analyse d'image	48
3.4. ESSAIS MÉCANIQUES	49
3.4.1. Traction	49
3.4.2. Flexion	49
3.4.3. Flexion poutre courte	50
3.5. ESSAI DE RUPTURE INTERLAMINAIRE EN QUASI-STATIQUE	51
3.5.1. Préparation des éprouvettes DCB	51
3.5.2. Calibration de complaisance	52

3.5.3. G_{IC} en initiation	54
3.5.4. G_{IC} en propagation	55
3.6. ESSAI DE RUPTURE INTERLAMINAIRE EN FATIGUE.....	57
3.6.1. Conditions et limitations	57
3.6.2. Éprouvette DCB.....	58
3.6.3. Éprouvette CT.....	59
CHAPITRE 4. RÉSULTATS ET ANALYSE	61
4.1. MORPHOLOGIE.....	61
4.1.1. Structure sphérolitique	61
4.1.2. Cristallinité.....	66
4.1.3. Distribution des fibres.....	71
4.1.4. Porosité	73
4.2. PERFORMANCE MÉCANIQUE : TRACTION, FLEXION ET CISAILLEMENT.....	74
4.3. RUPTURE INTERLAMINAIRE EN QUASI-STATIQUE	76
4.3.1. Vue d'ensemble des résultats.....	76
4.3.2. Calibration de complaisance	78
4.3.3. G_{IC} en initiation.....	79
4.3.4. Courbes force-déplacement	82
4.3.5. Courbe R.....	86
4.3.6. G_{IC} en propagation instable.....	88
4.3.6.1. $G_{IC,instabilité}$ et $G_{IC,arrêt}$	88
4.3.6.2. Détermination de G_{IC}	90
4.4. FRACTOGRAPHIE.....	92
4.4.1. <i>Fiber-bridging</i>	92
4.4.2. Effet du taux de refroidissement.....	93
4.4.3. Effet de la température de moulage	103
4.4.4. Effet de la température d'essai.....	107
4.4.5. Profils de rupture.....	113

4.5. RUPTURE INTERLAMINAIRE EN FATIGUE	118
4.5.1. Courbes de propagation de fissure	118
4.5.2. Fractographie	123
CHAPITRE 5. DISCUSSION	132
CHAPITRE 6. CONCLUSION	140
BIBLIOGRAPHIE	143

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 4.1. Indices de polydispersité du 200RN et du 200RL	65
Tableau 4.2. Cristallinité et caractéristiques de fusion des trois conditions	67
Tableau 4.3. Taux de vide mesurés dans les trois conditions	74
Tableau 4.4. Résultats des essais mécaniques	74
Tableau 4.5. Vue d'ensemble des résultats	77
Tableau 4.6. Valeurs des modules de traction recalculés et testés.....	79
Tableau 4.7. Valeurs de G_{IC} en propagation stable.....	87
Tableau 4.8. Valeurs de $G_{IC,instabilité}$ et $G_{IC,arrêt}$ en propagation instable	88
Tableau 4.9. Valeurs de G_{IC} en propagation instable.....	92
Tableau 4.10. Coefficients de l'équation de Paris et ténacité en mode I.....	120

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1. Les trois modes de rupture principaux	3
Figure 2.2. Rupture interlaminaire dans un composite laminé	4
Figure 2.3. Essais en rupture interlaminaire pour les différents modes de rupture	7
Figure 2.4. Essai DCB	8
Figure 2.5. Supports: a) Charnières, b) Attaches en T et c) Blocs.....	8
Figure 2.6. Poche de résine	10
Figure 2.7. Effet du croisement des fibres ou <i>fiber-bridging</i>	12
Figure 2.8. Avant et après moulage du laminé (Johnson et Mangalgi, 1987)	13
Figure 2.9. Création du <i>fiber-bridging</i> (Johnson et Mangalgi, 1987)	14
Figure 2.10. Méthode des aires	15
Figure 2.11. Détermination de la charge critique P_C (ASTM D-5528)	17
Figure 2.12. Effet du raccourcissement des bras (Naik et al., 1991)	19
Figure 2.13. Courbe-R (Hwang et Han, 1989).....	20
Figure 2.14. Courbe $da/dN-\Delta G$	26
Figure 2.15. Effet de la ténacité sur la propagation de fissure en fatigue (Mall, 1989)....	27
Figure 2.16. Courbe $G_{I_{max}}-N_{init}$ (ASTM D-6115,1997)	28
Figure 2.17. Comparaison du $\Delta G_{I_{seuil}}$ en fatigue par les deux approches (Martin, 1991) 29	
Figure 2.18. Technique d'intercalage (<i>interleaving</i>)	32
Figure 2.19. Technique du <i>stitching</i>	33
Figure 2.20. Structure d'une sphérulite.....	34
Figure 2.21. Morphologie de la matrice semi-cristalline en fonction du taux de refroidissement.....	36
Figure 2.22. Comportement des polymères en fonction de la température	40
Figure 2.23. Variation de G_{IC} selon la température pour le PEEK/fibres de carbone	41
Figure 2.24. Taille de la zone plastique selon la vitesse de propagation	43
Figure 3.1 Cycles de moulage des trois conditions étudiées	45

Figure 3.2. Montage de l'éprouvette DCB.....	52
Figure 3.3. Méthode de la calibration de complaisance.....	53
Figure 3.4. Détermination de G_{IC} en propagation.....	56
Figure 3.5. Dimensions des éprouvettes CT	59
Figure 4.1. Surfaces polies après attaque chimique.....	63
Figure 4.2. Régions intersphérolitiques après attaque chimique	64
Figure 4.3. Distribution cumulative du diamètre en nombre des sphérolites	65
Figure 4.4. Thermogrammes de chauffe du 200RN et du 200RL	68
Figure 4.5. Thermogramme de chauffe du 163RN	68
Figure 4.6. Thermogrammes de chauffe des simulations de moulage à la DSC	70
Figure 4.7. Coupes transverses dans les plaques composite.....	71
Figure 4.8. Distribution des fibres dans les composites testés.....	72
Figure 4.9. Valeurs de $G_{IC,init}$ pour le 200RN à 23°C et -40°C.....	80
Figure 4.10. Valeurs de $G_{IC,init}$ pour le 200RL et le 163RN à 23°C et -40°C.....	81
Figure 4.11. Courbes force-déplacement du 200RN à 23 °C et -40°C	83
Figure 4.12. Courbes force-déplacement du 200RL à 23 °C et -40°C	84
Figure 4.13. Courbes force-déplacement du 163RN à 23 °C et -40°C	85
Figure 4.14. Courbes R en propagation stable.....	87
Figure 4.15. $G_{IC,instabilité}$ et $G_{IC,arrêt}$ en fonction de la fissure	89
Figure 4.16. Détermination de G_{IC} pour une propagation instable	90
Figure 4.17. Schéma de la surface de rupture avec les marques d'arrêts de fissure.....	91
Figure 4.18. Région d'initiation dans le 200RN.....	94
Figure 4.19. Région en propagation dans le 200RN.....	94
Figure 4.20. Fibre de verre recouverte de matrice (200RN).....	95
Figure 4.21. Propagation transsphérolitique dans la matrice du 200RN	95
Figure 4.22. Cupules dans la matrice du 200RN	96
Figure 4.23. Région d'initiation dans le 200RL	99
Figure 4.24. Région en propagation dans le 200RL	99

Figure 4.25. Sphérulites dans la matrice du 200RL.....	100
Figure 4.26. Joint intersphérulitique dans le 200RL.....	100
Figure 4.27. Étirement de la matrice sur les faces des sphérulites (200RL).....	101
Figure 4.28. Sphérulite intacte (200RL)	101
Figure 4.29. Cupules sur les faces des sphérulites orientées dans le plan de fissuration	102
Figure 4.30. Région d'initiation dans le 163RN	104
Figure 4.31. Région en propagation dans le 163RN	104
Figure 4.32. Nappe de matrice recouvrant les fibres dans le 163RN	105
Figure 4.33. Schéma de propagation de Jar et al. (1992).....	106
Figure 4.34. Déchirement dans la matrice du 163RN.....	106
Figure 4.35. Aspect de la matrice en propagation instable à -40°C	109
Figure 4.36. Ductilité de la matrice en propagation stable à -40°C et 23°C	110
Figure 4.37. Transition propagation stable / propagation instable à -40°C	111
Figure 4.38. Différence de déchirement de la matrice à 23°C et -40°C dans le 200RL	112
Figure 4.39. Coupes transverses des surfaces de rupture.....	113
Figure 4.40. Profil de rupture du 200RN	115
Figure 4.41. Profil de rupture du 200RL.....	116
Figure 4.42. Profil de rupture du 163RN	117
Figure 4.43. Courbes de fatigue pour les essais CT et DCB.....	119
Figure 4.44. Courbes de propagation en fatigue normalisées par $G_{IC,init}$	122
Figure 4.45. Surface de rupture de l'échantillon de fatigue DCB 200RN.....	124
Figure 4.46. Région riche en matrice dans l'échantillon de fatigue DCB 200RN	125
Figure 4.47. Région riche en matrice dans l'échantillon de fatigue CT 200RN	125
Figure 4.48. Trous de fibres dans l'échantillon de fatigue DCB 200RN	126
Figure 4.49. Trou de fibre dans l'échantillon de fatigue CT 200RN.....	126
Figure 4.50. Déchirement de la matrice au fond d'un trou de fibre (DCB 200RN).....	127
Figure 4.51. Cupules de déchirement dans un trou de fibre (CT200RN).....	127
Figure 4.52. Marques de déchirement dans un trou de fibre	128

Figure 4.53. Surface de rupture du 200RL en fatigue.....	129
Figure 4.54. Déchirement sur les faces des sphérulites du 200RL en fatigue	130
Figure 4.55. Trou de fibre dans le CT 200RL.....	130
Figure 4.56. Empreinte d'une sphérulite dans un trou de fibre (CT 200RL)	131

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

200RL	: échantillon moulé à 200°C et refroidit lentement à 1°C/min
200RN	: échantillon moulé à 200°C et refroidit normalement à 10°C/min
163RN	: échantillon moulé à 163°C et refroidit normalement à 10°C/min
a	: longueur de fissure
A	: coefficient de l'équation de Paris
b	: largeur
B	: coefficient de l'équation de Paris
C	: complaisance
χ	: degré de cristallinité
d_c	: déplacement critique au début de la propagation de fissure
d_N	: diamètre moyen en nombre
d_v	: diamètre moyen en volume
$\dot{\delta}$: vitesse en fond de fissure
DCB	: <i>double cantilever beam</i>
DSC	: <i>differential scanning calorimetry</i>
E	: module de Young
FV	: fibres de verre
h	: épaisseur
G_{IC}	: taux critique de relâchement d'énergie élastique (ou ténacité) en mode I
$G_{IC,init}$: ténacité à l'initiation
$G_{IC,prop}$: ténacité en propagation
$G_{IC,instabilité}$: ténacité au début de l'instabilité de la fissure
$G_{IC,arrêt}$: ténacité à l'arrêt de la fissure
K_I	: facteur d'intensité de contrainte en mode I
MEB	: microscope électronique à balayage
N	: nombre de cycles

P_c	: force critique au début de la propagation de fissure
p	: poids
PP	: polypropylène
PEEK	: <i>poly(ether ether ketone)</i>
R	: résistance à la fissuration
ρ	: densité
S	: contrainte
T_f	: température de fusion
T_g	: température de transition vitreuse
U	: énergie totale de déformation élastique
V	: taux de vide
w	: pourcentage en poids
WTDCB	: <i>width tapered double cantilever beam</i>

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE I: Procédure de polissage des composites PP/FV.....	157
ANNEXE II: Détermination de la température de transition vitreuse (T_g) du PP par analyse DSC.....	158
ANNEXE III : Courbes de calibration de complaisance	159

CHAPITRE 1. INTRODUCTION

Les composites à matrice thermoplastique suscitent un intérêt croissant dans le milieu industriel en raison des avantages qu'ils offrent notamment dans leur mise en oeuvre. À l'inverse des thermodurcissables, les thermoplastiques ne demandent pas de réaction chimique pour leur consolidation. Les coûts de mise en forme peuvent donc être considérablement réduits par des cycles de moulage plus courts. Recyclables, les thermoplastiques ont l'avantage de présenter une très bonne stabilité thermique et une résistance chimique ainsi qu'une durée de vie illimitée. Ils offrent également de bonnes performances mécaniques particulièrement en impact et en résistance à la fissuration, ainsi qu'à basses températures.

Les thermoplastiques utilisés comme matrice dans les composites ont tout d'abord été des résines de haute performance comme le PEEK (*Poly(ether ether ketone)*), le PES (*poly(ether sulfone)*) ou le PEI (*poly(ether imide)*) pour répondre aux besoins de l'aéronautique. Les composites PEEK/fibres de carbone en particulier ont été les plus fréquemment étudiés dans la littérature. Par la suite, l'utilisation de thermoplastiques plus accessibles comme le PET (*Poly(ethylene terephthalate)*), le PA (Polyamide) et le PP (polypropylène) renforcés de fibres de verre est parue plus avantageuse pour les productions à grande échelle comme dans l'automobile.

L'institut des matériaux industriels du Conseil National de Recherche du Canada a mené conjointement avec des partenaires industriels une étude portant sur la mise en forme de composites tissés co-mêlés polypropylène/fibres de verre (PP/FV). Dans le cadre de ce projet, des travaux exploratoires ont porté sur la caractérisation de laminés unidirectionnels PP/FV mis en forme par compression à partir de rubans préimprégnés. L'objet de ce présent mémoire est l'étude de la résistance à la rupture interlaminaire en mode I de ces composites. Étant donné que la nature semi-cristalline du PP le rend

sensible aux conditions de mise en forme, l'étude menée sera faite en fonction de la température de moulage et de la vitesse de refroidissement. Le but est de montrer l'influence des modifications microstructurales de la matrice causées par des conditions différentes de moulage, sur les propriétés en ténacité et sur les mécanismes de fissuration des composites PP/FV. Les différentes conditions de moulage testées prennent en compte les réalités de la fabrication. Pour les composites étudiés, la température de moulage recommandée par le fabricant est de 200°C. Cependant, certains procédés réduisant les cycles de mise en forme recherchent des températures plus basses de moulage. Un moulage à une température critique de 163°C, proche du point de fusion de la matrice PP ($T_f = 160^\circ\text{C}$), constitue une condition-limite d'intérêt pour évaluer les conséquences d'une basse température de moulage sur les caractéristiques et propriétés du composite. En ce qui concerne le refroidissement, l'effet d'un faible taux de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ pouvant correspondre à un refroidissement hors du moule ou à température ambiante, et d'un taux intermédiaire de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ suite à un cycle de refroidissement, est également étudié. D'autre part, l'étude des composites PP/FV testés est menée également à basse température. Il s'agit de comparer le comportement en rupture interlaminaire de ces matériaux à -40°C , en dessous de la température de transition vitreuse (T_g) de la matrice PP avec celui observé à température ambiante au-dessus du T_g .

Une revue bibliographique portant sur l'essai de rupture interlaminaire dans les composites à matrice polymère est détaillée en première partie de ce mémoire. L'influence des paramètres et conditions d'essai ainsi que de la nature du composite, sur la ténacité y est en particulier présentée. Après avoir exposé la méthodologie utilisée, les résultats de la caractérisation microstructurale et des essais mécaniques de ténacité en quasi-statique et en fatigue seront présentés, suivis de l'analyse fractographique. Enfin, une discussion finale regroupera les conclusions de nos travaux concernant l'effet des conditions de moulage et d'essai sur le comportement en rupture interlaminaire des composites PP/FV étudiés.

CHAPITRE 2. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE : RUPTURE INTERLAMINAIRE DANS LES COMPOSITES À MATRICE POLYMÈRE

2.1. Concept de la rupture interlaminaire

Les mécanismes de rupture observés dans la vie courante sont généralement complexes, combinant un ou plusieurs modes de rupture principaux. Ceux-ci sont classés en trois modes distincts représentés par la Figure 2.1:

- le mode I d'ouverture où la force exercée se trouve perpendiculaire au plan et à la direction de propagation de fissure,
- le mode II de cisaillement où la force est parallèle au plan de fissuration et a la même direction que la propagation et,
- le mode III de déchirement où la force est parallèle au plan de fissuration et perpendiculaire à la direction de propagation.

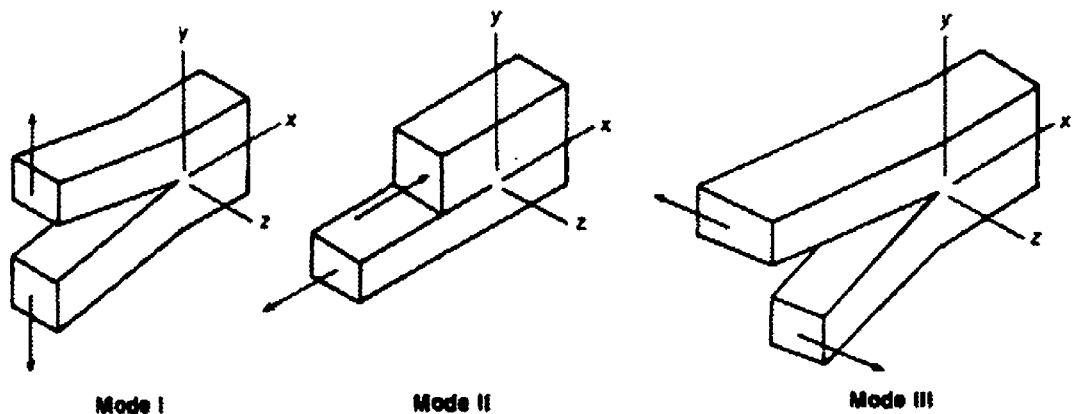


Figure 2.1. Les trois modes de rupture principaux

La compréhension du phénomène de la rupture implique de connaître en premier lieu les mécanismes régissant chacun des trois modes de rupture. Le mode I a été le plus amplement étudié dans la littérature. Généralement plus simple à mettre en oeuvre, il

représente aussi la condition la plus sévère en rupture, utile pour les calculs de tolérance à l'endommagement.

L'industrie des composites utilise en grande partie des laminés fabriqués par l'empilement consécutif de plusieurs plis de composite. Dans de tels matériaux, la rupture interlaminaire, ou délamination, (Figure 2.2) correspondant à la rupture entre deux plis adjacents du laminé est un mode important de rupture (O'Brien, 1982).

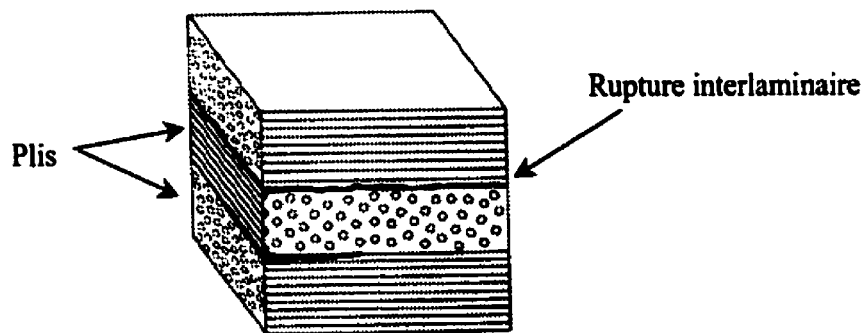


Figure 2.2. Rupture interlaminaire dans un composite laminé

Pour caractériser la ténacité d'un matériau, c'est-à-dire sa résistance en début de propagation de fissure, deux approches sont possibles : celle basée sur les contraintes en fond de fissure et celle s'appuyant sur le concept de l'énergie de déformation. Dans le premier cas, la ténacité est déterminée par l'état du champ de contraintes au moment de la rupture. De manière générale et dans le cas d'une fissure de géométrie quelconque sollicitée en tension, l'élément de matière situé à une distance r de la fissure et à un angle θ , est soumis à la contrainte $\sigma_{i,j}$ suivante :

$$\sigma_{i,j} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cdot f_{i,j}(\theta) \quad (2.1)$$

où $f_{i,j}(\theta)$ est une fonction connue de l'angle θ , et K_I est le facteur d'intensité de contrainte ($\text{MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$).

Le facteur d'intensité de contrainte critique en début de propagation de fissure correspond à la ténacité. Aussi, connaissant l'état des contraintes au moment de la rupture, K_{IC} peut être défini. Plusieurs géométries standardisées d'éprouvettes entaillées (ASTM E-399, 1990) peuvent être utilisées pour déterminer K_{IC} , mais la plus courante est l'éprouvette CT (*Compact Tension*). La détermination du paramètre K_{IC} se fait selon la norme E-399 (1990), en utilisant des fonctions établies traduisant l'état de contrainte pour chaque type d'éprouvette.

L'approche basée sur K est complexe car elle suppose le champ de contrainte en fond de fissure parfaitement connu. Une seconde approche permet d'éviter ceci en déterminant la ténacité à partir du concept de l'énergie. Dans ce cas, le paramètre de ténacité est défini par G , le taux de relâchement d'énergie élastique (J/m^2). La définition première de G est donnée par la relation suivante :

$$G = -\frac{1}{b} \cdot \frac{d(F-U)}{da} \quad (2.2)$$

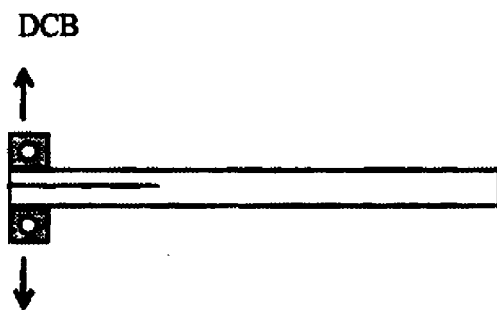
où F est le travail fourni par le milieu extérieur (J), U est l'énergie de déformation élastique emmagasinée dans le matériau (J), b , la largeur de l'éprouvette (m) et a , la longueur de la fissure (m).

Le taux de relâchement d'énergie élastique, G , correspond à l'énergie relâchée par le système (éprouvette-milieu extérieur) pour propager la fissure d'un incrément da , et constitue donc la force motrice par unité de longueur de fissure. Par la suite, on peut définir le taux *critique* de relâchement d'énergie élastique G_C , comme étant l'énergie nécessaire pour débiter la propagation de la fissure.

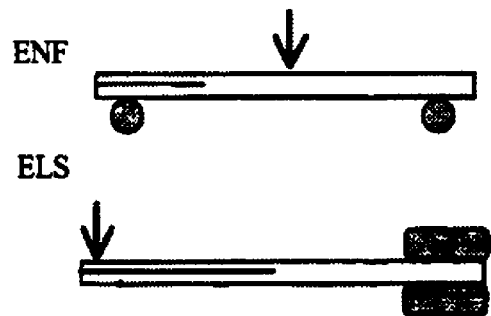
Plusieurs essais permettent de mesurer G_C en rupture interlaminaire. Le seul jusqu'à présent normalisé est l'essai DCB (*Double Cantilever Beam*) en mode I (ASTM D-5528, 1994). Les essais adaptés aux autres modes, bien qu'ils ne soient pas encore standardisés, sont connus et couramment utilisés (Figure 2.3). Il s'agit en mode II des configurations

ENF (*End Notched Flexure*) et ELS (*End Loaded Split*) (Davies, 1992, Ye et Friedrich, 1993), en mode mixte I/II de l'essai MMB (*Mixed Mode Bending*) (Russet et Street, 1985, Kenane et Benzeggagh, 1997), et en mode III des géométries ECT (*Edge Crack Torsion*) et SCB (*Split Cantilever Beam*) (Martin, 1991, Lee, 1993).

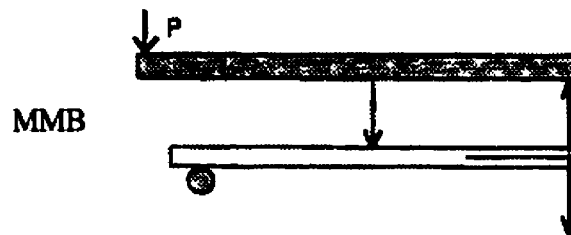
Mode I:



Mode II:



Mode I/II:



Mode III:

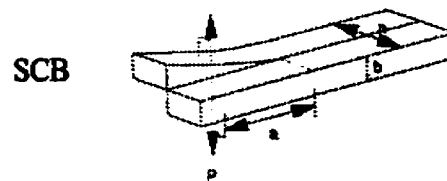
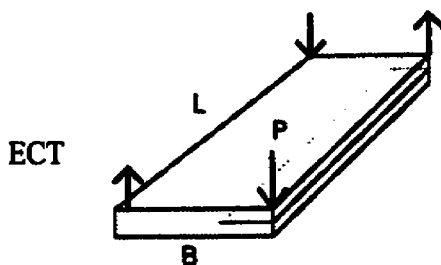


Figure 2.3. Essais en rupture interlaminaire pour les différents modes de rupture

La relation entre les deux paramètres K et G caractérisant la ténacité d'un matériau s'écrit ainsi dans le cas de matériaux isotropes :

$$K = \sqrt{G \cdot E^*} \quad (2.3)$$

où E^* correspond au module d'Young (E) en contrainte plane, et à $E/(1-\nu^2)$ en déformation plane où ν est le coefficient de Poisson.

Pour des matériaux non isotropes comme les composites, l'établissement d'une relation entre K et G est parfois plus complexe. Ye (1992) se base sur des essais DCB pour montrer que, dans des systèmes orthotropes composites, le facteur correctif introduit pour déterminer K varie selon la nature du composite relativement aux mécanismes de rupture interlaminaire en jeux. La relation entre K et G établie pour les systèmes isotropes doit donc être employée avec précaution dans le cas des composites.

2.2. Ténacité en mode I

2.2.1. Géométrie DCB

L'essai de double poutre encastrée DCB (*Double Cantilever Beam*) est défini par la norme ASTM D-5528 (*Mode I interlaminar fracture toughness of unidirectional fiber-reinforced polymer matrix composites*). La géométrie de l'éprouvette DCB consiste en une poutre rectangulaire entaillée à mi-épaisseur à l'une de ses extrémités (Figure 2.4). Dans le cas des composites unidirectionnels, l'échantillon DCB est préparé de telle sorte que la propagation de fissure se fasse dans la direction des fibres, ce qui est la condition la plus vulnérable et donc la plus conservatrice pour l'essai. Dans ces conditions, l'essai constitue un bon moyen d'évaluer et d'optimiser les propriétés du système fibres-interface-matrice que constitue le composite.

La force est appliquée sur des supports fixés à l'éprouvette, et exerce une sollicitation en tension du côté de l'entaille. Trois types de supports peuvent être utilisés: des charnières (*piano hinges*), des attaches en T (*tabs*), ou des blocs (Figure 2.5). La présence de ces supports sur la géométrie DCB amène à faire certaines corrections sur les mesures. Comme nous le verrons par la suite, Williams (1989) introduit des facteurs pour corriger l'effet de rigidité que les blocs induisent en bout de bras du DCB.

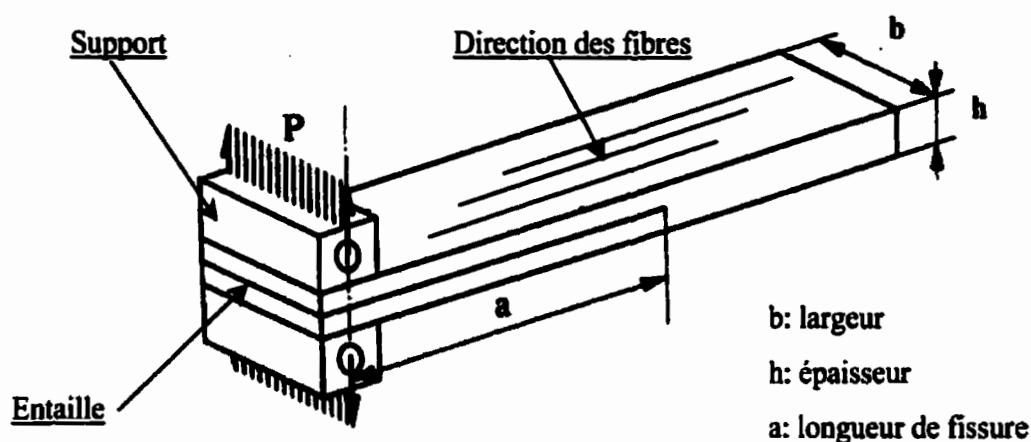


Figure 2.4. Essai DCB

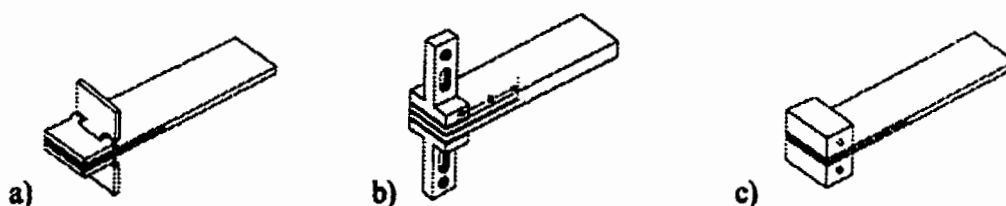


Figure 2.5. Supports: a) Charnières, b) Attaches en T et c) Blocs

L'entaille est réalisée avant le moulage du laminé par la mise en place d'un insert au milieu de l'empilement des plis de composite. L'insert introduit doit être résistant en température afin de demeurer intacte lors du moulage. De plus, sa nature doit le rendre

inerte vis à vis de la matrice polymère du composite pour éviter toute réaction chimique pouvant être nuisible. Les inserts généralement utilisés sont soit une fine feuille d'aluminium soit un mince film de polymère de polytétrafluoroéthylène (PTFE) ou de polyimide par exemple. Cependant, les résultats présentés par O'Brien et Martin (1993) ont montré qu'il était préférable d'utiliser un insert en polymère plutôt qu'en aluminium afin d'éviter les problèmes liés aux bords cornés des feuilles de métal découpées, pouvant provoquer une bifurcation de la fissure en début de propagation.

Les spécifications normalisées concernant les dimensions de l'éprouvette DCB sont : une longueur d'au moins 150 mm, une largeur de 20 à 25 mm et une épaisseur comprise entre 3 et 5 mm. Si la longueur et la largeur peuvent être choisies arbitrairement, le choix de l'épaisseur est à considérer et constitue un paramètre géométrique important de l'essai. Des épaisseurs trop grandes risquent de surestimer les mesures comme nous le verrons par la suite. D'autre part, des épaisseurs trop faibles (inférieures à 2 mm) mènent à de grands déplacements dont il faut corriger l'effet sur les mesures afin d'obtenir des résultats justes. Pour remédier à ce problème, l'épaisseur de l'éprouvette peut être augmentée en moulant plus de matière ou en fixant des languettes métalliques de part et d'autre de l'éprouvette. Toutefois, ces solutions s'avèrent souvent trop compliquées et coûteuses. Williams (1985) recommande plutôt d'effectuer une correction sur les valeurs mesurées de G_{IC} en appliquant des facteurs correctifs comme nous le verrons par la suite.

La configuration la plus utilisée de l'essai DCB est celle d'une poutre uniforme en largeur. Un autre profil d'essai également employé est celui de l'éprouvette à largeur effilée WTDCB (*width tapered DCB*) pour des essais à complaisance constante. Si dans l'essai DCB la valeur de G augmente à mesure que la fissure se propage, la géométrie du WTDCB est telle que cette valeur demeure constante. Cependant, ce type d'éprouvette est moins utilisé car difficile et coûteux à fabriquer.

2.2.1.1. Poche de résine

L'utilisation d'un insert de trop grande épaisseur conduit généralement à la formation d'une région riche en matrice en avant de l'insert. Ceci est dû à la fois à l'écartement des fibres provoqué dans cette région par la présence de l'insert, et à l'écoulement moins important de la matrice lors du moulage ne permettant pas aux fibres de se replacer. Cet effet, dit de la poche de résine, est représenté par la Figure 2.6. En présence de poche de résine, l'initiation ainsi que le début de la propagation de fissure se produisent alors totalement dans la matrice, ce qui faussent les mesures initiales de G.



Figure 2.6. Poche de résine

Les solutions au problème de la poche de résine peuvent être de deux sortes : réduire l'épaisseur de l'insert ou bien, procéder avant de commencer l'essai à une préfissuration de l'échantillon afin de prolonger la délamination au travers de la poche de résine.

Cette dernière méthode est recommandée par la norme japonaise JIS K-7086. L'opération de préfissuration peut se faire en sollicitant préalablement l'échantillon en tension (mode I) avec la configuration DCB ou en cisaillement avec la configuration ENF (mode II). Chacun de ces modes de préfissuration présentent cependant des inconvénients soulignés par Murri et Martin (1993). Une sollicitation en tension initie le phénomène du croisement des fibres en arrière de la fissure (*fiber-bridging*), ce qui surestime les mesures. Quant à la préfissure par cisaillement, elle introduit des microfissures d'endommagement en fond de fissure conduisant, à l'inverse, à des mesures sous-

estimées. La préfissuration est une opération délicate qu'il est généralement conseillé de faire en fatigue.

Pour empêcher la formation d'une poche de résine, la normalisation ASTM préconise plutôt une épaisseur d'insert suffisamment mince, inférieure si possible à 13 μm . Toutefois, Murri et Martin (1993) montrent qu'il est possible d'utiliser des inserts de plus grande épaisseur sans influencer les mesures de ténacité. Pour des composites époxy/fibres de verre, les auteurs ont étudié l'influence de différentes épaisseurs d'insert (13, 25, 75 et 130 μm) sur les valeurs de la ténacité à l'initiation en mode I. Leurs résultats de l'essai DCB en statique et en fatigue sont équivalents pour des épaisseurs d'inserts inférieures à 75 μm . Par contre, les valeurs de G_{IC} mesurées avec une épaisseur plus grande (130 μm) sont plus élevées. Dans ce cas, la zone de déformation plastique créée est plus étendue donnant lieu à une initiation de fissure moins rapide et une augmentation de G_{IC} . Il est intéressant de mentionner que les auteurs observent une poche de résine dès une épaisseur d'insert de 25 μm , en raison probablement de la viscosité plus importante de la matrice époxy employée. Ceci montre que la présence d'une poche de résine en avant de l'insert n'est pas nécessairement suffisante pour influencer les valeurs de G_{IC} à l'initiation. En fait, l'importance de l'émoussement de la fissure à partir de l'insert est plus déterminante. Plus l'épaisseur de l'insert est importante, plus la zone de déformation créée en fond d'entaille est étendue, augmentant ainsi la ténacité initiale. Comme le mentionne Martin (1996), l'effet de l'épaisseur de l'insert est donc variable selon le type de composite testé. De plus, la nature plus ou moins visqueuse de la matrice influence certainement la formation de la poche de résine lors de la mise en forme. Dans la littérature, des épaisseurs d'insert de 20 à 50 μm ont été couramment utilisées (Davies et al., 1992, Kageyama et al., 1995).

2.2.1.2. Fiber-bridging

L'effet de *fiber-bridging* est un artéfact typique de l'essai réalisé avec des composites laminés unidirectionnels. Il se produit généralement moins, et parfois pas, dans le cas des laminés multidirectionnels ou des tissés. Il s'agit d'un croisement des fibres de part et d'autre du plan médian de délamination, en arrière du front de propagation de fissure (Figure 2.7). Au cours de la propagation de la fissure, les fibres présentes dans le plan de fissuration se décollent, se retrouvent pour la plupart étirées en travers de la fissure, puis finissent par se rompre. De ce fait, les fibres contribuent à une augmentation supplémentaire de la force requise pour la propagation.

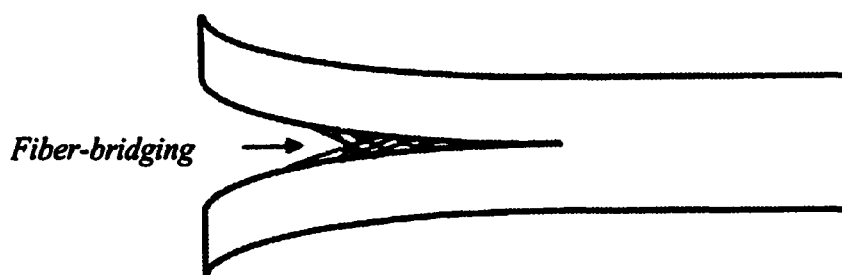


Figure 2.7. Effet du croisement des fibres ou *fiber-bridging*

Johnson et Mangalgi (1987) donnent une explication pour la formation de *fiber-bridging*. L'origine de ce phénomène est attribuée en premier lieu à la concentration des fibres dans le plan de délamination. Lors du moulage des laminés, il se produit ce que les auteurs nomment le *nesting* des fibres. Sous l'effet pression-température du cycle de moulage, les fibres ont tendance à migrer et à se regrouper dans les couches interlaminaires. Il n'y a alors plus d'interface distincte entre les plis initiaux du laminé (Figure 2.8). Dans le plan de délamination, la fissure va donc être amenée à rencontrer, au cours de sa propagation, de nombreuses fibres sujettes à provoquer du *bridging*. Ce phénomène de *nesting* est généralement plus propice au cas des unidirectionnels.

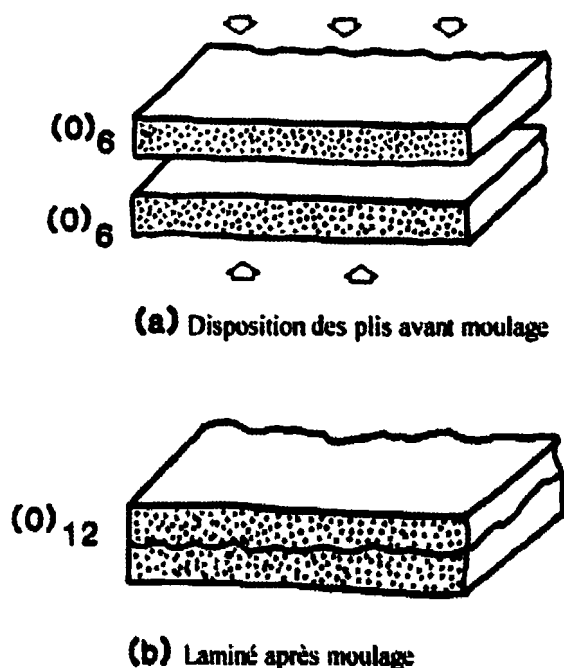


Figure 2.8. Avant et après moulage du laminé (Johnson et Mangalgiri, 1987)

Johnson et Mangalgiri (1987) ont montré l'importance de la migration des fibres dans le plan de fissuration (ou *nesting*) dans sa contribution au *fiber-bridging* et à l'augmentation de la ténacité en propagation dans le cas de laminés unidirectionnels. Or, un effet de *fiber-bridging* de moindre mesure est également observé dans des laminés non-unidirectionnels où l'effet du *nesting* est considéré comme nul. Ceci a amené les auteurs à considérer des facteurs autres que le *nesting* dans la formation de *fiber-bridging*.

La présence de défauts dans la région proche du plan médian de délamination peut également engendrer du *fiber-bridging*. Ceci est plus particulièrement le cas dans des matrices tenaces ayant une zone de déformation plastique plus étendue. La Figure 2.9 illustre la formation de *fiber-bridging* dans le cas où la zone de déformation de la matrice créée en fond de fissure s'étend jusqu'à un défaut présent dans la matrice de l'autre côté d'une fibre. Cette région vulnérable au niveau du défaut initie une fissure secondaire qui,

après propagation de la délamination principale, produira l'étirement de la fibre au travers du plan de fissuration. Une faible interface fibres-matrice peut également agir comme un défaut le long d'une fibre.

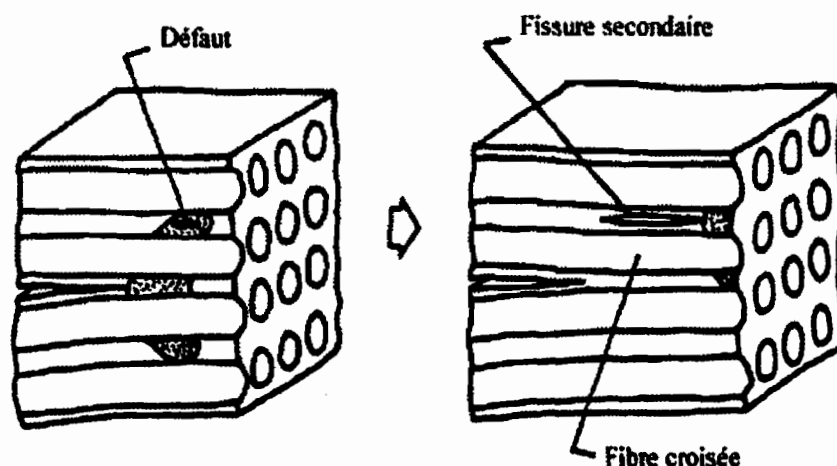


Figure 2.9. Création du *fiber-bridging* (Johnson et Mangalgiri, 1987)

La présence de *fiber-bridging* a pour effet d'augmenter la ténacité du composite. Les structures en service subissent généralement fréquemment cet effet lorsqu'une fissure relativement longue est présente. Même si elle résulte du *fiber-bridging*, une amélioration de la ténacité est souvent souhaitable dans les applications. Cependant, le montant de *fiber-bridging* est difficilement estimable, et peut se produire en plus ou moins grande importance dans un même cas. Les valeurs de ténacité mesurées prenant en compte l'effet de *bridging* peuvent donc parfois s'avérer sur- ou sous-estimées par rapport au cas réel. Aussi, l'effet de *fiber-bridging* n'est-il pas souhaité dans l'étude de la ténacité du composite ainsi que pour comprendre l'importance du rôle joué par la matrice dans la performance du composite.

2.2.2. Calcul de la ténacité

2.2.2.1. Méthodes utilisées

Il existe plusieurs méthodes pour calculer G_{IC} . La plus simple est la méthode des aires qui part directement de la définition première de G en fonction de l'énergie de déformation élastique (Éq. 2.4). Puisque G correspond à une énergie (donc par définition à l'intégrale d'une force par rapport à un déplacement), il est possible de le calculer en déterminant l'aire sous la courbe force-déplacement de : ai. En pratique, la méthode consiste à solliciter une éprouvette par une série de charges et de décharges. Le taux critique G_{IC} se calcule alors d'après l'aire sous la courbe force-déplacement pour chaque cycle de charge-décharge correspondant à une incrémentation Δa de longueur de fissure (Figure 2.10).

$$G_{IC} = \frac{\Delta U}{b \cdot \Delta a} = \frac{\Delta U_1}{b \cdot (a_2 - a_1)} = \frac{\Delta U_2}{b \cdot (a_3 - a_2)} \text{ etc} \quad (2.4)$$

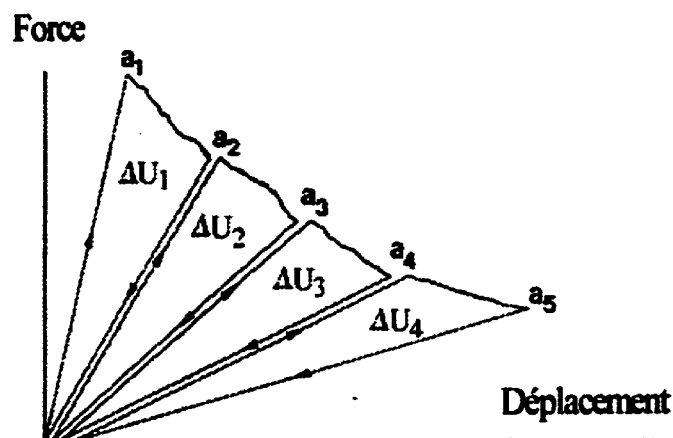


Figure 2.10. Méthode des aires

La méthode des aires est valable même s'il n'y a pas de réponse linéaire élastique du matériau, contrairement aux méthodes basées sur le calcul de complaisance. Cependant, elle est non recommandée, car en général trop approximative. Hashemi et al. (1990) mettent en évidence le fait que les droites de charge et décharge, ne se superposant pas toujours parfaitement, induisent une boucle d'hystérésis de perte d'énergie. De plus, après chaque décharge une erreur est commise sur le déplacement car le retour au zéro n'est pas exact. Par ailleurs, il faut noter que G_{IC} est calculé pour une moyenne de longueur a et non pour une longueur de fissure spécifique.

Aussi d'autres méthodes lui sont préférées comme les méthodes de la complaisance toutes basées sur l'équation de Irwin-Kies (Irwin et Kies, 1954) exprimant G en fonction de la complaisance:

$$G_C = \frac{P_C^2}{2 \cdot b} \cdot \frac{dC}{da} \quad (2.5)$$

où C est la complaisance définie comme le rapport du déplacement sur la force ($C = d_C/P_C$), P_C est la charge critique correspondant au point d'initiation de fissure, d_C le déplacement correspondant à P_C , b , la largeur de l'éprouvette et a , la longueur de fissure.

La détermination de la charge critique, P_C peut se faire selon trois méthodes normalisées (Figure 2.11). La première consiste à observer visuellement l'initiation de fissure au cours de l'essai et noter la force P_C correspondante. Cette méthode peut être utilisée pour des composites à matrice fragile où la propagation de fissure s'initie rapidement. En revanche, elle n'est pas fiable dans le cas d'une matrice tenace où il est plus difficile de suivre l'évolution de la fissure. D'autre part, l'observation visuelle présente l'inconvénient d'être fortement dépendante de l'opérateur et donc plus subjective. La méthode utilisant la non-linéarité de la courbe charge-déplacement paraît un moyen plus sûr pour déterminer P_C . Elle se base sur le fait que l'initiation de fissure se produit au point où la courbe dévie de sa linéarité. Cette méthode est la plus conservatrice et la

mieux adaptée pour l'analyse de durabilité et de tolérance à l'endommagement. Enfin, la charge P_C peut être déterminée comme l'intersection entre la courbe charge-déplacement et une droite de pente correspondant à 95% de la pente initiale ou de manière équivalente, à 5% de la complaisance initiale. Cette méthode donne en général des résultats similaires à celle utilisant la non-linéarité.

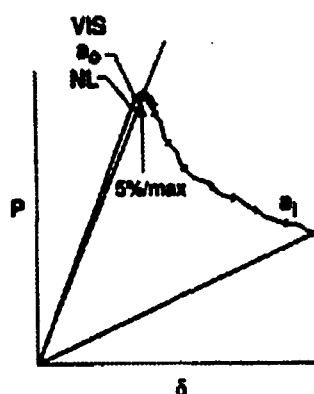


Figure 2.11. Détermination de la charge critique P_C (ASTM D-5528)

Le calcul de G selon l'équation de Irwin-Kies (Éq. 2.5) nécessite également de connaître la relation entre C et a . En mode I, la théorie des poutres peut être appliquée à la géométrie de l'éprouvette DCB, conduisant à une relation théorique entre C et a (Éq.2.6).

$$C = \frac{64}{b \cdot E \cdot h^3} \cdot a^3 \quad (2.6)$$

En pratique, des relations modifiées entre C et a prenant en compte certains effets mécaniques inhérents à l'essai, sont utilisées ainsi que des relations empiriques déterminées entre C et a . Ces méthodes sont normalisées dans l'ASTM D-5528 (1994) et donnent des résultats équivalents pour le calcul de G_{IC} .

2.2.2.2. Facteurs correctifs

Hashemi et al. (1990) montrent qu'il est parfois utile d'apporter une correction aux valeurs mesurées dans les deux cas suivants :

- si l'on utilise des supports rigides tels que les blocs ou les attaches en T, pour appliquer la charge;
- si de grands déplacements sont atteints au cours de l'essai.

L'utilisation de blocs ou d'attaches en T crée une rigidité aux extrémités de l'éprouvette DCB dont l'effet est corrigé sur les mesures par le facteur N. La correction s'applique sur le déplacement en divisant celui-ci par N (ASTM D-5528, 1994).

$$N = 1 - \left(\frac{L}{a}\right)^3 - \frac{9}{8} \left[1 - \left(\frac{L}{a}\right)^2 \right] \cdot \left(\frac{d \cdot t}{a^2}\right) - \frac{9}{35} \left(\frac{d}{a}\right)^2 \quad (2.7)$$

où a est la longueur de fissure, d, le déplacement, L, la demi-longueur du bloc et t, la somme de la demi-hauteur du bloc et du quart de l'épaisseur de l'éprouvette.

Lorsque le déplacement devient très grand, les deux bras du DCB s'écartent fortement de leur position initiale et cela crée un effet de raccourcissement des bras. De plus, la présence des blocs favorise une rotation aux extrémités des bras, qui amplifie cet effet de raccourcissement (Figure 2.12).

L'effet du raccourcissement des bras et de l'inclinaison des blocs est corrigé par le facteur F (ASTM D-5528, 1994) que l'on multiplie directement à G_{IC} .

$$F = 1 - \frac{3}{10} \left(\frac{d}{a}\right)^2 - \frac{3}{2} \left(\frac{d \cdot t}{a^2}\right) \quad (2.8)$$

Typiquement, les valeurs de F et N apportent des corrections de moins de 10%.

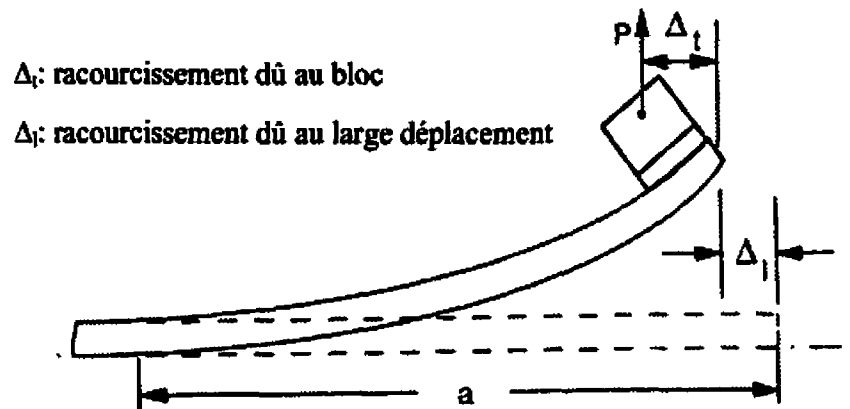


Figure 2.12. Effet du raccourcissement des bras (Naik et al., 1991)

2.2.3. Courbe R

2.2.3.1. Origine et explication

La courbe de résistance à la propagation de fissure ou courbe R, représente les valeurs de la ténacité en fonction de la longueur de fissure, a , ou bien de l'accroissement de fissure Δa ($= a - a_0$, a_0 étant la longueur de fissure initiale). Rappelons qu'une fissure peut s'initier et se propager lorsque l'énergie élastique, G , fournie par le milieu extérieur en fond de fissure devient au moins égale à l'énergie R , requise pour la propagation et correspondant à la résistance à la fissuration du matériau (Broek, 1986). Cette condition se traduit par l'équation suivante :

$$G \geq R \quad (2.9)$$

De plus, pour que la propagation soit stable il faut qu'une deuxième condition, donnée par l'équation 2.10, soit respectée (Broek, 1986).

$$\frac{\partial G}{\partial a} \leq \frac{\partial R}{\partial a} \quad (2.10)$$

Dans les matériaux fragiles élastiques, la faible déformation plastique en fond de fissure fait que la résistance à la fissuration du matériau, R , n'évolue pas au cours de la propagation. Dans ce cas, la courbe R est de pente nulle (Figure 2.13) et la ténacité est représentée par un paramètre unique critique G_{IC} (en mode I), indépendant de la longueur de fissure a . Pour les matériaux ductiles élasto-plastiques, l'augmentation progressive de la déformation plastique en fond de fissure au cours de la propagation provoque une augmentation puis une stabilisation de R . La ténacité du matériau est alors représentée par une courbe R croissante pour une longueur initiale de fissure donnée (Figure 2.13). Dans le cas des composites, on observe également une courbe R , mais elle est principalement attribuable à la présence de *fiber-bridging* créée au fur et à mesure de la propagation, la déformation plastique de la matrice étant limitée dans le composite par la présence des fibres. Sur la courbe R (Figure 2.13), les valeurs de G_I augmentent du fait de la résistance imposée par les fibres en arrière de la fissure, et finissent par se stabiliser lorsque l'effet de *fiber-bridging* devient compensé par la rupture des fibres.

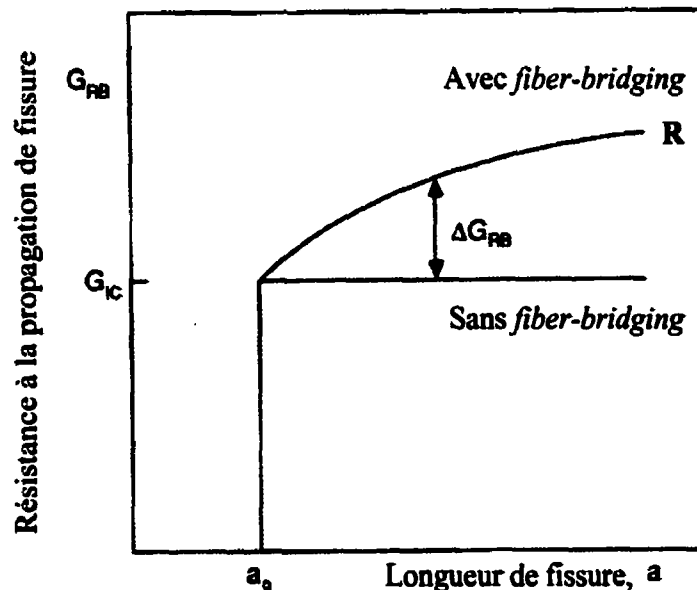


Figure 2.13. Courbe-R (Hwang et Han, 1989)

Le *fiber-bridging* et son effet sur la courbe R résulte de mécanismes complexes faisant intervenir à la fois la déformation de la matrice, des fibres et de l'interaction fibres-matrice. Crick et al. (1987) proposent de quantifier les énergies de déformation dues à la matrice, aux fibres et à leur interaction afin de voir leur contribution dans l'expression de la ténacité. Ils expriment G_C de la manière suivante:

$$G_C = \gamma_P + \gamma_R + \gamma_F \quad (2.11)$$

où γ_P est l'énergie de rupture par unité de surface de la matrice polymère, γ_R celle de l'étirement des fibres et, γ_F celle de rupture des fibres.

L'énergie d'étirement (γ_R) est due à un nombre n_R de fibres par unité de surface s'étirant sur la moitié de leur surface ($S/2 = \pi r l$, r étant leur rayon) sur une longueur moyenne l_R , avec une énergie supposée égale à l'énergie de rupture de la matrice, γ_P . Elle est exprimée ainsi par Crick et al. (1987):

$$\gamma_R = \gamma_P \cdot n_R \cdot l_R \cdot \pi \cdot r \quad (2.12)$$

La contribution à l'étirement d'agglomérats de fibres peut être également prise en compte par un terme additionnel. Quant à l'énergie de rupture des fibres (γ_F), elle s'exprime par le nombre n_F de fibres brisées de longueur l_F avec une énergie déterminée d'après les caractéristiques de résistance en tension de la fibre, tel que :

$$\gamma_F = \frac{1}{2} \cdot \sigma \cdot \varepsilon \cdot \pi \cdot r^2 \cdot n_F \cdot l_F \quad (2.13)$$

Ye et Friedrich (1993) se basent sur ce modèle pour donner une interprétation générale des mécanismes de rupture intervenant en rupture interlaminaire. À l'initiation de fissure, l'effet des fibres peut être considéré comme nul, et $G_{IC,init}$ correspond à l'énergie de déformation et de rupture (γ_P) associée à la matrice principalement. À noter que cette énergie n'équivaut pas tout-à-fait à la ténacité de la matrice pure mais dépend de l'arrangement local des fibres et de leur espacement limitant la déformation plastique. Au

fur et à mesure de la propagation, de plus en plus de fibres s'étirent puis se rompent, rendant leur contribution non négligeable. Le terme $G_{IC,prop}$ prend donc en compte la contribution de l'ensemble des énergies γ_P , γ_R et γ_F . La géométrie de l'éprouvette et le déplacement en ouverture de fissure influencent également $G_{IC,prop}$.

La pertinence de mentionner à la fois les valeurs de $G_{IC,init}$ et $G_{IC,prop}$ pour une caractérisation plus complète du comportement en rupture interlaminaire des composites a été soulignée par plusieurs auteurs. Toutefois, en pratique, c'est le terme $G_{IC,init}$ qui doit être employé pour représenter les propriétés en ténacité car il n'est pas influencé par l'interaction complexe des fibres avec la matrice (*fiber-bridging*).

2.2.3.2. Facteurs influants

Plusieurs facteurs ont un effet sur le montant de *fiber-bridging* créé et influencent, par conséquent, la courbe R. Il s'agit de :

- l'épaisseur de l'éprouvette;
- le volume des fibres dans le composite et;
- l'orientation des fibres.

Le rôle joué par l'épaisseur de l'échantillon DCB a été étudié par Prel et al. (1989) sur des composites époxy/fibres de verre. Pour une épaisseur d'échantillon de 20 mm, les valeurs de G_{IC} en propagation ne cessent de croître sans atteindre de plateau sur la courbe R. Ce n'est pas le cas avec des épaisseurs plus fines (5 mm) pour lesquelles $G_{IC,prop}$ plafonne rapidement sur la courbe R. Cette tendance a été confirmée par Davies et al. (1989) pour des composites PEEK/fibres de carbone. En faisant varier l'épaisseur de 3 à 5 mm, les auteurs observent une augmentation des valeurs de $G_{IC,prop}$ de plus de 50%. Cependant l'importance de l'épaisseur de l'éprouvette n'est pas unanimement reconnue et les résultats des études menées à ce sujet semblent parfois contradictoires. Les résultats présentés par Davies (1993) montrent que les valeurs de $G_{IC,prop}$ pour des épaisseurs

d'échantillon comprises entre 1.6 et 5.2 mm ne varient pas pour les composites époxy/fibres de carbone et peu ($\approx 10\%$) pour le PEEK/fibres de carbone.

L'effet de l'épaisseur d'échantillon ne s'explique pas clairement. Davies et al (1989) ont cherché à savoir si cet effet était imputable à la géométrie de l'éprouvette ou bien à des changements causés par le moulage du matériau à différentes épaisseurs. Dans ce but, ils comparent les valeurs de $G_{IC,prop}$ d'échantillons moulés à 3 mm d'épaisseur et d'échantillons moulés à 5 mm puis usinés de façon à ramener leur épaisseur à 3 mm. Les résultats obtenus sont similaires dans les deux cas et inférieurs à ceux d'un échantillon testé à 5 mm d'épaisseur. L'épaisseur de l'éprouvette testée semble donc avoir un effet significatif sur les valeurs en propagation de la ténacité alors qu'elle n'influence pas les valeurs à l'initiation. Selon les auteurs ceci s'explique probablement par l'importance de la rigidité de l'éprouvette qui influence le déplacement en ouverture et par là même, le développement de *fiber-bridging*. La contribution du *fiber-bridging* et des fissures multiples apparaît en effet plus importante dans les échantillons épais.

Étant donné que le *fiber-bridging* est associé au comportement des fibres lors de la propagation, il est attendu qu'une variation de leur volume ou de leur orientation dans le composite influence significativement la courbe R. L'influence du volume de fibres (V_f) contenu dans le composite sur le comportement en propagation de celui-ci, a été étudiée par Russell (1987). Ses travaux portent sur des composites époxy/fibres de carbone pour lesquels V_f varie de 56 à 69%. L'auteur montre que les valeurs initiales $G_{IC,init}$ sont les mêmes quel que soit V_f (ce qui confirme que cette valeur est conditionnée par le comportement de la matrice et non des fibres). Par contre, les valeurs en propagation $G_{IC,prop}$ augmentent avec V_f . Il paraît logique que plus les fibres sont nombreuses dans la région interlaminaire, plus elles induiront du *fiber-bridging*.

Il est utile de préciser que si le volume des fibres exerce une influence, leur distribution dans le composite est tout aussi importante. Pour un volume égal en fibres, deux

composites semblables peuvent présenter des valeurs de G_{IC} en propagation différentes. C'est ce qui a été observé pour un composite époxy/fibres de carbone où les fibres sont uniformément réparties et pour un autre où la répartition des fibres dans les régions interlaminaires varie (Davies et Benzeggagh, 1989). La concentration plus ou moins forte des fibres à l'interface de délamination influence le montant de *fiber-bridging* crée et par conséquent les valeurs de G_{IC} en propagation.

Comme il a déjà été mentionné, l'importance du *fiber-bridging* est manifestement plus grande dans les unidirectionnels que dans les multidirectionnels. Dans leurs travaux, Johnson et Mangalgiri (1987) jouent sur l'orientation des fibres pour diminuer l'effet de *fiber-bridging* dans des composites T6C/Hx205. En introduisant une légère inclinaison de l'ordre de quelques degrés (1.5 à 3°) entre la séquence de plis au-dessus de l'insert et celle en dessous, l'effet sur la courbe R est fortement réduite. Les auteurs montrent que dans le cas d'un composite purement unidirectionnel (0°), la valeur de G_{IC} atteinte en propagation se situe autour de 1000 J/m² alors qu'elle baisse à 650 J/m² pour les composites légèrement orientés de 1.5 à 3°.

2.2.4. Comportement en fatigue

Le comportement en rupture interlaminaire d'un composite peut être abordé en fatigue par deux approches différentes. La première permet de décrire le comportement en propagation de fissure par la courbe représentant la vitesse de propagation de fissure da/dN (mm/cycle) en fonction du taux de relâchement d'énergie ΔG (J/m²). La deuxième traduit le comportement à l'initiation de fissure à partir de la courbe représentant G_{max} en fonction du nombre de cycles à l'initiation de fissure (ASTM D-6115, 1997).

2.2.4.1. Courbe de fatigue da/dN - ΔG_I

La courbe de vitesse de propagation da/dN en fonction de $\Delta G_I (= G_{\max} - G_{\min})$ est obtenue en sollicitant de manière cyclique l'échantillon sous charge ou déplacement contrôlé. Elle présente en général trois régions distinctes (Figure 2.14). La fissure s'initie lorsqu'une valeur-seuil ΔG_{seuil} est atteinte. La vitesse de propagation est alors très faible. L'équation 2.14 liant da/dN à ΔG_I décrit la propagation de fissure dans la région de Paris.

$$\frac{da}{dN} = A \cdot \Delta G^B \quad (2.14)$$

où A et B sont des constantes caractéristiques du matériau dépendant aussi du rapport R (P_{\min}/P_{\max} ou d_{\min}/d_{\max}) et de la fréquence.

Dans le cas des composites, le facteur B est relativement élevé pouvant varier de 3 à 10, alors que pour les métaux il est de l'ordre de 2 à 4. Ceci constitue un inconvénient pour la précision des résultats étant donné qu'une petite variation de charge, et par conséquent de ΔG_I , entraîne une forte variation de da/dN . L'erreur de prédiction sur la vitesse de propagation peut donc être importante. Arrivé à de hautes vitesses de propagation, on atteint le domaine de la rupture et G_{\max} en fatigue approche la valeur de G_{IC} en statique. Pour les composites, la valeur du seuil ΔG_{seuil} en fatigue est relativement proche de la valeur G_{IC} en statique, soit de 5 à 7 fois plus basse, à la différence des métaux où elle est 100 fois plus basse.

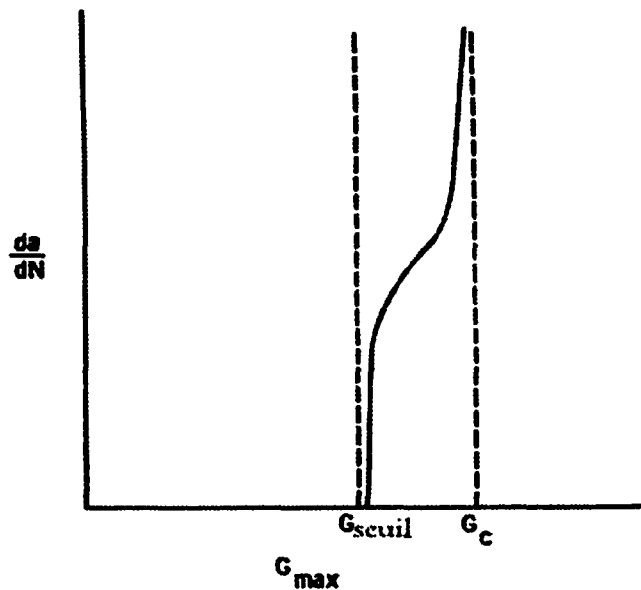


Figure 2.14. Courbe $da/dN-\Delta G$

Certains auteurs jugent pertinent de représenter la courbe en normalisant ΔG_I par G_C critique en statique ($\Delta G/G_C$). Mall (1989) utilise cette présentation des courbes pour comparer en fatigue la résistance à la rupture interlaminaire de trois composites (un fragile, un tenace et un très tenace) relativement à leur résistance en statique. Il montre que les composites les plus tenaces en statique dont le G_C est le plus élevé, s'avèrent être les moins résistants en fatigue. La Figure 2.15 présente les résultats obtenus par l'auteur. À noter que cet effet varie en fonction du mode de rupture testé. En mode II, par exemple, la baisse de $\Delta G/G_C$ avec l'augmentation de G_C est moins marqué qu'en mode I (Mall et al., 1989).

L'étude de la propagation de fissure en fatigue est fortement influencée par l'effet de *fiber-bridging* qui est difficilement mesurable et comparable. Hwang et Han (1989) apportent une modification à la loi de Paris pour prendre en compte l'effet du *fiber-bridging* dans l'essai en fatigue d'une éprouvette WTDCB (*width tapered DCB*). Elle s'exprime (Éq. 2.15) en normalisant ΔG_I par le taux d'énergie, G_b , associé au *fiber-*

bridging et déterminé en modélisant l'évolution de la force influencée par le *fiber-bridging* en fonction de la fissure.

$$\frac{da}{dN} = A \cdot \left(\frac{\Delta G_I}{G_{fb}(a)} \right)^B \quad (2.15)$$

Cette étude n'a pas donné de suite, sans doute parce que la configuration WTDCB est rarement utilisée et que la modélisation appliquée à l'éprouvette DCB est certainement plus complexe. Pour ces raisons, la courbe donnant G en fonction du nombre de cycle atteint pour initier la fissure paraît plus approprié pour les calculs de prédiction.

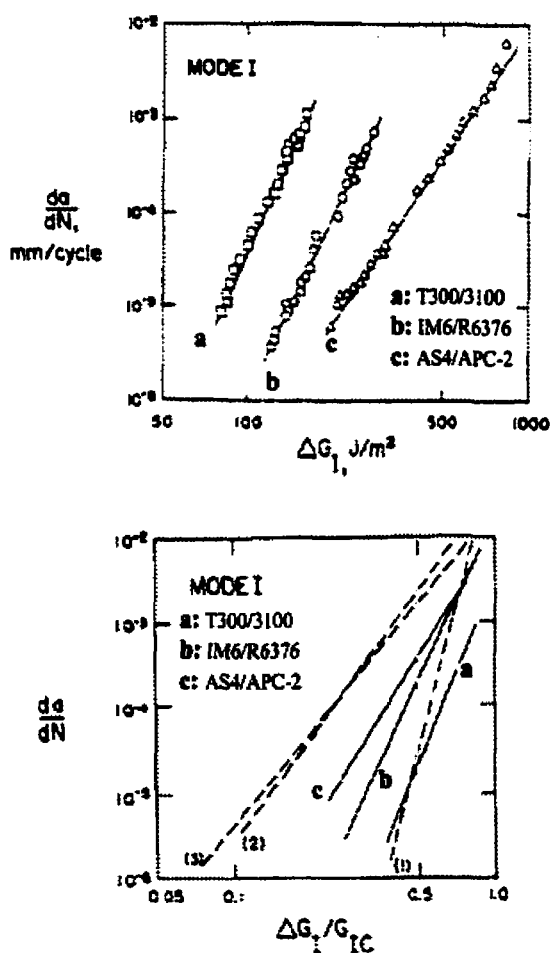


Figure 2.15. Effet de la ténacité sur la propagation de fissure en fatigue (Mall, 1989)

a: composite fragile, b: composite tenace et c: composite très tenace

2.2.4.2. Courbe de fatigue $G_{\text{Imax}}-N_{\text{init}}$

La récente norme ASTM D-6115 (1997) présente une méthode pour évaluer en fatigue la résistance à l'initiation de fissure de composites unidirectionnels en mode I, utilisant la géométrie DCB. Il s'agit de déterminer la valeur G_{seuil} correspondant à la plus haute valeur de ténacité G_{Imax} admise par le matériau pour un nombre de cycles limite donné, avant qu'il n'y ait initiation de fissure. Ceci se fait à partir de la courbe représentant la ténacité maximale G_{Imax} en fonction du nombre de cycles, N_{init} , atteint pour initier la fissure (Figure 2.16).

En pratique, l'échantillon est testé à différents niveaux de G_{Imax} , et le nombre maximum de cycles atteint avant d'observer un début d'initiation de fissure est noté pour chaque cas. Une limite en nombre de cycles est choisie, au-dessus de laquelle la durée de vie du matériau peut être considérée comme infinie. La valeur de cette limite est arbitrairement fixée selon les besoins de l'application, mais elle est généralement choisie à 10^6 cycles. La valeur de G_{seuil} correspond donc à la plus haute ténacité pour laquelle aucune fissure n'est observée jusqu'à 10^6 cycles.

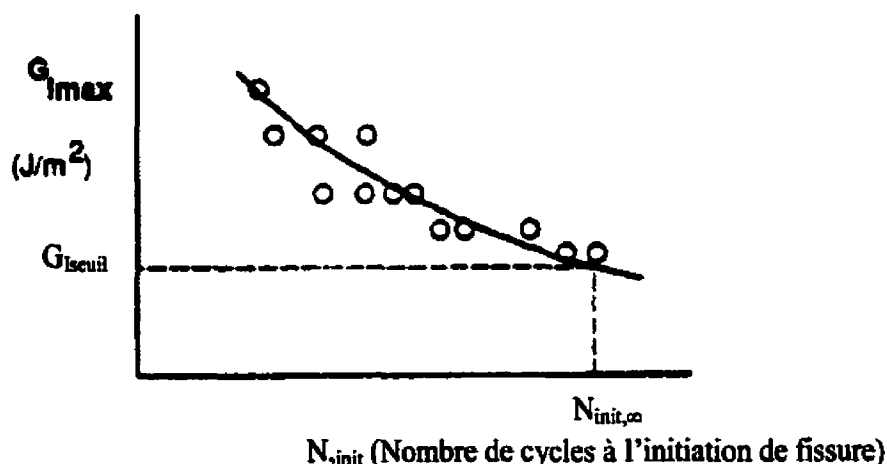


Figure 2.16. Courbe $G_{\text{Imax}}-N_{\text{init}}$ (ASTM D-6115, 1997)

Martin (1991) a comparé le terme $G_{I,seuil}$ déterminé par la courbe $G_{I,max}-N_{init}$ à celui obtenu par la courbe $da/dN-\Delta G_I$. L'auteur montre qu'il y a une différence notable entre les deux méthodes pour des composites époxy/fibres de verre. Comme le présente la Figure 2.17, $G_{I,seuil}$ noté au début d'initiation de fissure est plus faible que celui déterminé par la méthode de propagation. L'auteur explique cette différence par l'effet de *fiber-bridging*. En normalisant ΔG_I par G_{IC} , l'écart entre les deux méthodes est réduit. Cependant, cette normalisation ne prend pas en compte la différence de montant de *fiber-bridging* en statique et en fatigue.

La méthode de l'ASTM D-6115 permet de donner une grandeur utile en design pour la prédiction de vie en fatigue, mais elle ne permet pas de décrire le comportement en fatigue du composite.

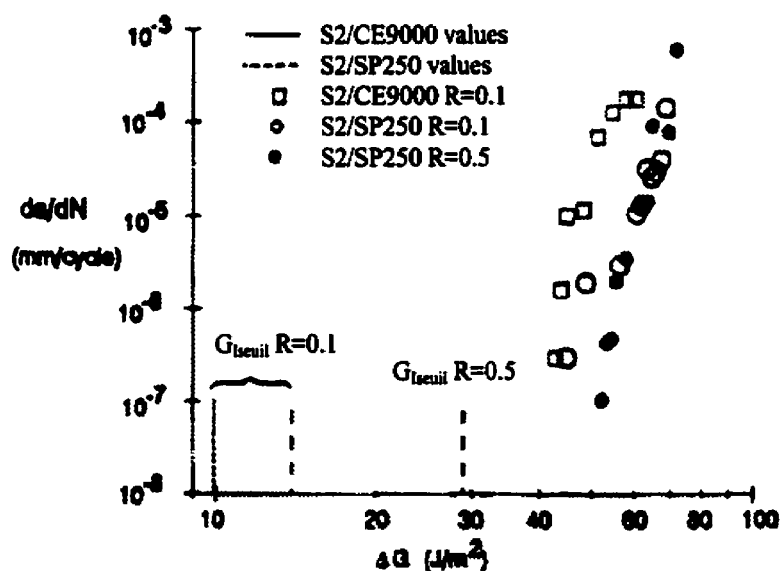


Figure 2.17. Comparaison du $G_{I,seuil}$ en fatigue par les deux approches (Martin, 1991)

2.3. Influences sur la ténacité des composites

2.3.1. Nature de la matrice

La nature de la matrice joue un rôle important dans les performances du composite. Les matrices thermodurcissables utilisées dans l'industrie présentent une résistance en rupture interlaminaire limitée car elles ont un comportement fragile. Un composite à matrice thermodurcissable époxy/fibres de carbone ($G_{IC,init} = 110 \text{ J/m}^2$ et $G_{IC,prop} = 200 \text{ J/m}^2$, Davies et al., 1992) est 10 fois moins tenace qu'un composite à matrice thermoplastique PEEK/fibres de carbone ($G_{IC,init} = 1400 \text{ J/m}^2$ et $G_{IC,prop} = 1700 \text{ J/m}^2$, Davies et al., 1992). L'amélioration de la ténacité des matrices thermodurcissables a donc été envisagée par plusieurs solutions.

Bravenec et al. (1989) ont développé le concept de résine thermodurcissable faiblement réticulée (*lightly cross-linked thermoset*). En modifiant la structure moléculaire par l'ajout de segments rigides et flexibles, ils obtiennent des résines époxy plus résistantes en température et plus tenaces. Les valeurs de G_{IC} mesurées en mode I pour des composites avec ce type de matrice sont de l'ordre de 1500 J/m^2 .

Renforcer la matrice thermodurcissable par l'ajout d'additifs constitue une deuxième voie pour améliorer la ténacité de la matrice. Dans le cas de l'époxy, des particules de caoutchouc de quelques microns sont souvent ajoutées à la résine pour augmenter sa ténacité (on parle de *rubber-modified epoxy*) (Azimi et al., 1994, Kim et al., 1996). Des particules rigides peuvent également être utilisées. Ce sont généralement des particules d'alumine, de silice, de carbone de silicium, de verre ou de poudre thermoplastique. En introduisant des microfibrilles telles que des fibres minérales ou du kevlar, Wang et Zhao (1995) montrent que les valeurs de G_{IC} peuvent être augmentées de 75 à 108% dans des composites tissés.

La modification de la matrice en vue d'améliorer ses propriétés en ténacité peut se faire plus spécifiquement à l'interface interlaminaire. Kageyama et al. (1985) ont cherché à renforcer l'interface interlaminaire d'un composite à matrice thermodurcissable époxy en introduisant de fines particules de polyamide amorphe entre les plis. La formation d'une couche interlaminaire polyamide/époxy de 30 μm d'épaisseur, permet d'augmenter la résistance du composite à l'initiation de fissure. Ceci peut se voir sur la courbe R obtenue qui présente, contrairement à l'habitude, une diminution de G_{IC} en fonction de la fissure a . Cette diminution est due à la rupture progressive de la couche de transition plus importante que l'effet du *fiber-bridging*. Arrivé à une certaine longueur de fissure, les valeurs de G_{IC} se stabilisent car la couche interlaminaire créée n'apporte plus de contribution. Cette valeur de G_{IC} atteinte reste cependant plus élevée que le G_{IC} d'un composite conventionnel époxy/fibres de carbone et apparaît comme une limite conservatrice utile en conception.

Le renforcement de la zone interlaminaire peut être réalisé à plus grande échelle par l'insertion d'une couche entière de résine tenace entre chaque pli adjacent du composite. Cette technique d'intercalage (*interleaving*) est représentée par la Figure 2.18. Chen et Jang (1991) utilisent des couches intercalées d'époxy modifiée avec de l'élastomère (CTBN, *carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile*) entre les plis d'un composite époxy/fibres de carbone. Leurs résultats montrent qu'avec un pourcentage variable de CTBN (0 à 30%), les valeurs de G_{IC} augmentent de 25 à 50% par rapport au composite non intercalé. L'augmentation est plus forte en mode II où les valeurs de G_{IC} sont améliorées d'un facteur 2 à 3. En général, l'amélioration de la ténacité dans les composites intercalés est plus importante en mode II qu'en mode I (Jang, 1994).

Pour les matrices thermoplastiques semi-cristallines, la ténacité peut être améliorée en variant le degré de cristallinité et la morphologie de cristallisation par les conditions de moulage ou de cristallisation, comme nous le verrons par la suite. La masse molaire a

également un effet sur la ténacité. Ceci a été montré dans le cas du polypropylène (Karger-Kocsis, 1995).

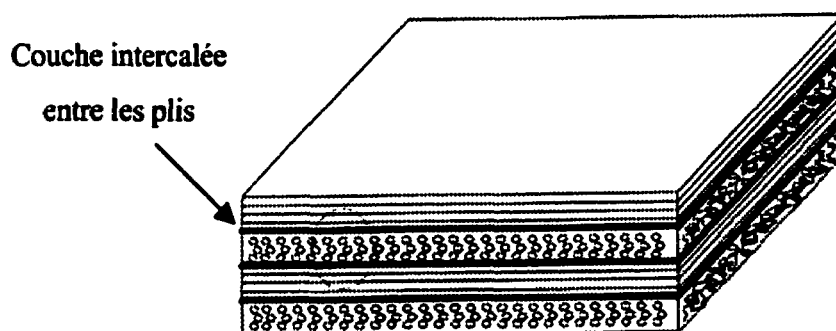


Figure 2.18. Technique d'intercalage (*interleaving*)

2.3.2. Configuration des fibres

La configuration des fibres contribue également aux propriétés en ténacité du composite. L'emploi de renforts tissés, d'usage courant dans les applications industrielles, confère au composite une meilleure ténacité comparé aux laminés multidirectionnels. Une structure tissée des fibres fait, en effet, davantage obstacle à la propagation de fissure par la présence régulière de fibres transverses dans les trois directions. Les courbes R des tissés sont généralement caractérisées par un effet *stick-slip* en propagation (Alif et al., 1997), semblable à l'effet de propagation stable-instable dans les composites unidirectionnels PEEK/fibres de carbone. Cependant, dans les tissés, la propagation de fissure demeure stable, mais elle est retardée par la propagation autour des brins transverses du tissage (Ebeling et al., 1997).

Les tissés bidimensionnels sont les plus courants et la nature du tissage (régulier, satin, etc.) influence leur performance (Briscoe et al., 1993, Funk et Deaton, 1989). Une gamme plus récente de tissés tridimensionnels se développe et présente encore de meilleures propriétés (Byun et al., 1991, Tan et al., 2000).

Une façon simple d'augmenter la ténacité d'un multidirectionnel est d'introduire des fibres dans la direction perpendiculaire au renfort initial, de sorte à produire un renfort tridimensionnel. C'est la technique dite du *stitching* (Figure 2.19), par laquelle la ténacité peut être nettement améliorée. Dransfield et al. (1998) montrent que l'ajout du *stitching* contribue à obtenir des valeurs de G_{IC} 15 fois plus élevées. Cette augmentation dépend du type de renfort utilisé, de son diamètre et de sa densité.

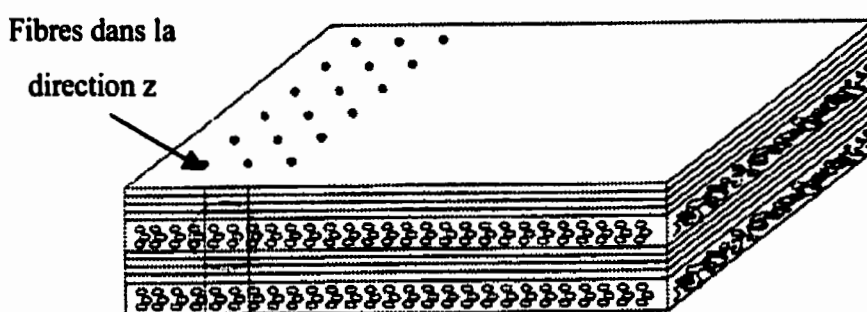


Figure 2.19. Technique du *stitching*

2.3.3. Conditions de mise en forme

L'effet des conditions de mise en forme a une influence sur les polymères thermoplastiques et, en particulier, les thermoplastiques semi-cristallins comme le PEEK (*Polyetheretherketone*), le PPS (*poly(phenylene sulfide)*) ou le PP (*polypropylène*). Un changement de la température de moulage ou de la vitesse de refroidissement au cours du cycle de fabrication du composite amène une modification de la microstructure de la matrice, influençant les performances mécaniques.

2.3.3.1. Morphologie des thermoplastiques semi-cristallins

Les polymères semi-cristallins sont constitués d'une partie amorphe de matière inorganisée et d'une partie cristalline où les molécules sont arrangées selon un certain ordre. À l'échelle du micron, une des morphologies cristallines les plus courantes est la sphérulite formée lors de la cristallisation du polymère fondu.

La sphérulite, de forme sphérique, présente une structure en étoile. Elle est elle-même subdivisée en entités cristallines lamellaires microscopiques espacées par des régions amorphes. La cohésion structurale est due à la présence de molécules liantes (*tie molecules*) traversant la phase amorphe pour relier les lamelles cristallines formées de molécules repliées (Ram, 1997). La formation des sphérulites a lieu lors de la cristallisation du polymère fondu. Le processus se fait en deux temps : germination (ou nucléation) puis croissance. Les sphérulites se développent à partir de cristallites apparaissant autour d'un point de nucléation central et croissent uniformément dans toutes les directions. La croissance d'une sphérulite a lieu jusqu'à ce qu'elle soit empêchée par la croissance d'une sphérulite voisine.

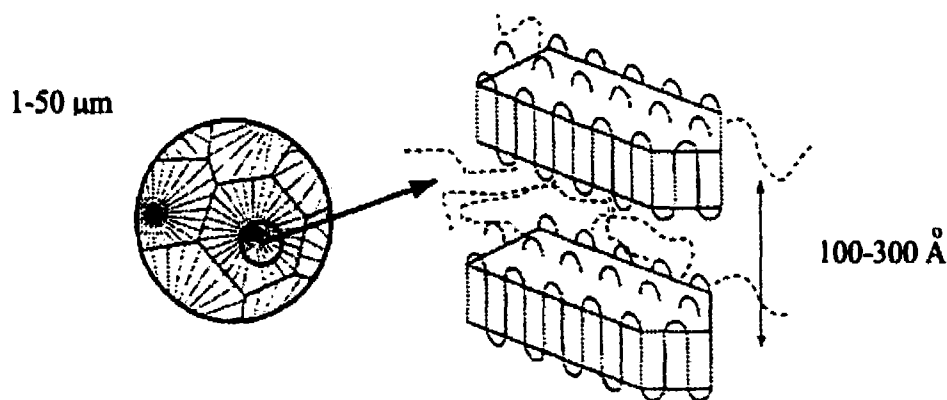


Figure 2.20. Structure d'une sphérulite

La présence de fibres dans la matrice a un effet sur le processus de cristallisation et sur le développement d'orientation moléculaire dans la matrice. La formation d'une phase transcrystalline dans la matrice le long des fibres a souvent été observée notamment dans le polypropylène. La transcrystallinité dépend entre autres de la nature des fibres (Cai et al., 1997), de l'ensimage fibres-matrice (Wagner et al., 1993) et des contraintes interfaciales créées lors du moulage par le déplacement des fibres ou suite à un refroidissement rapide (Folkes, 1995) ainsi que des conditions (température, temps) dans lesquelles ces contraintes se forment (Varga et Karger-Kocsis, 1993).

2.3.3.2. Taux de refroidissement

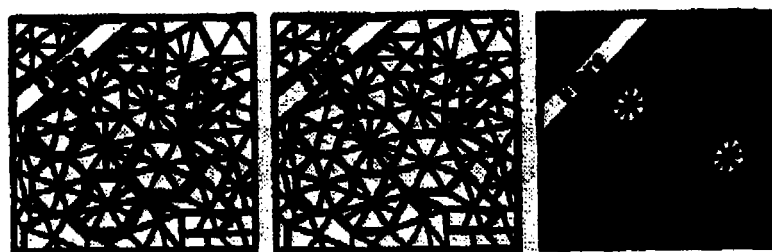
Plusieurs auteurs (Davies et Cantwell, 1994, Ye et Friedrich, 1993) ont montré qu'un taux de refroidissement plus faible entraîne la formation de sphérulites de taille plus grande (Figure 2.21) pouvant augmenter le degré de cristallinité de la matrice. Un traitement thermique de recuit appliqué après moulage (*annealing*) agit dans le même sens qu'un refroidissement lent (Ye et al., 1995).

Curtis et al. (1987) montrent que la résistance à la rupture interlaminaire en mode I et II pour des composites PEEK/fibres de carbone, chute pour une vitesse de refroidissement inférieure à 3°C/min associée à un degré de cristallinité plus élevé de la matrice. Une diminution importante de la ténacité en mode I en abaissant le taux de refroidissement de 20°C/min à 1°C/min est également observée par Vautey (1990), qui ne constate cependant pas de changement sur la ténacité en mode II. Le changement de propriétés observé est généralement dû au comportement plus fragile du polymère lorsque la cristallinité est plus importante. Ceci est particulièrement visible sur les courbes contraintes-déformations en traction.

L'influence du degré de cristallinité de la matrice sur les propriétés mécaniques a été largement étudiée pour décrire l'effet du refroidissement. Des modèles de prédiction des propriétés mécaniques basées sur la cristallinité ont été proposés par Talbott et al. (1987),

et Lee et al. (1987). Or, la cristallinité est un paramètre global insuffisant pour décrire l'état de la matrice et expliquer les différences de propriétés obtenues. Une cristallinité semblable peut être observée pour des microstructures très différentes de la matrice. Aussi, la morphologie de cristallisation (taille des sphérulites, épaisseur des lamelles, cohésion de leurs liaisons, etc.) doit être également prise en compte car elle influence grandement le mode de rupture, et par conséquent les propriétés du matériau.

Les études menées sur les composites PP/fibres de verre ont fait ressortir l'importance de la microstructure de la matrice induite par le refroidissement et le recuit sur le comportement et les propriétés en rupture interlaminaire du composite. Ye et al. (1995) montrent qu'une faible ténacité G_{IC} est obtenue suite à un refroidissement lent ou un traitement de recristallisation après moulage. Les auteurs observent une bonne corrélation entre la taille des sphérulites et les valeurs de G_{IC} , à savoir, plus leur taille est grande, plus G_{IC} est faible. La nature de la liaison entre les sphérulites joue également un rôle important. Il a été observé que la microstructure sphérulitique obtenue à faible vitesse de refroidissement paraît moins cohésive en présentant des régions intersphérulitiques espacées et moins liantes (Ye et Friedrich, 1993). Aussi, la fissure a tendance à se propager dans les régions entre les sphérulites, contrairement au cas d'un refroidissement plus rapide où la propagation a lieu au travers des sphérulites (Davies et Cantwell, 1994).



Refroidissement lent, intermédiaire et rapide.

Figure 2.21. Morphologie de la matrice semi-cristalline en fonction du taux de refroidissement

Comme nous l'avons dit, l'influence du refroidissement a souvent été étudiée dans la littérature par les changements microstructuraux de la matrice. Cependant, le refroidissement induit certains autres effets à considérer. Dans le cas du PEEK, Davies et al. (1991) et Cantwell et al. (1990) mettent l'accent sur le rôle important que peuvent jouer les contraintes internes résiduelles induites lors du refroidissement. Les hautes températures de moulage des composites PEEK/fibres de carbone et les vitesses rapides de refroidissement recommandées par les fabricants sont propices à la formation de contraintes thermiques importantes, pouvant diminuer leur performance. Ces contraintes sont généralement présentes après des refroidissements rapides dans des composites multidirectionnels en raison, entre autres, de la différence d'expansion thermique entre les plis d'orientation différente. Toutefois, il est également possible de les trouver dans des laminés unidirectionnels, mais pour des vitesses de refroidissement encore plus élevées. Des résultats obtenus en traction sur des composites PEEK/fibres de carbone IM6 (+/-45°) refroidis à un même taux rapide (50°C/min) mais dans un état recuit et non-recuit, montrent un comportement très différent entre les deux conditions (Davies et al., 1991). Selon les auteurs, une telle différence ne peut être attribuée seulement à un changement de structure de la matrice, mais elle est due en grande partie à la relaxation des contraintes résiduelles suite au recuit.

Plusieurs auteurs (Gillespie et Chapman, 1993; Youssef et Denault, 1998) montrent également l'importance de l'effet des contraintes résiduelles induites par le refroidissement sur des composites PP/fibres de verre. Gillespie et Chapman (1993) montrent une chute significative des valeurs de G_{IC} entre des laminés unidirectionnels ($G_{IC} \approx 2.0 \text{ kJ/m}^2$) et multidirectionnels ($G_{IC} = 1.3 \text{ kJ/m}^2$) refroidis très rapidement à des taux semblables et présentant une cristallinité équivalente. Cette différence s'explique par la présence de contraintes résiduelles plus importantes dans les multidirectionnels. Youssef et Denault (1998) ont étudié l'influence des contraintes résiduelles générées au cours du cycle de moulage en mesurant le gauchissement des pièces observées après moulage. Leurs résultats montrent que le gauchissement diminue lorsque le taux de

refroidissement est plus faible, et que la qualité de l'interface fibres-matrice a une influence très importante sur la formation des contraintes résiduelles. Pour les basses vitesses de refroidissement, deux effets antagonistes sont donc à prendre en compte : la diminution des contraintes résiduelles qui augmente la ténacité du matériau, et l'augmentation de la cristallinité qui la diminue.

2.3.3.3. Température de moulage

Un autre paramètre important des conditions de mise en oeuvre est la température de moulage dont l'influence sur les propriétés du composite a fait cependant l'objet d'un moins grand nombre d'études. Son effet est notable seulement dans le cas où la température est suffisamment proche du point de fusion thermodynamique de la matrice, ce qui en pratique constitue des conditions critiques de moulage. Jar et al. (1991) pour le PEEK/fibres de carbone et Youssef et Denault (1998) pour le PP/fibres de verre mettent en évidence le changement de microstructure de la matrice obtenue à des températures proches de la fusion de la matrice. Dans ce cas, les entités cristallines non fondues restantes agissent comme des sites de recristallisation, augmentant la densité de nucléation au cours du refroidissement et donnant lieu à une structure cristalline très fine. Les essais de Jar et al. (1991) montrent une diminution de $G_{IC,init}$ pour des températures au-dessus mais proches de la fusion. Selon ces auteurs, un changement de la morphologie de la matrice influence certainement la contrainte interfaciale ou d'autres facteurs responsables de la baisse des propriétés.

2.3.4. Conditions d'essai

Si les propriétés des composites sont influencées par les conditions d'essai, c'est que la matrice polymère est un matériau viscoélastique sensible à la température et à la vitesse de charge. Afin de mieux comprendre l'influence de ces paramètres, il paraît utile de

présenter les comportements différents des polymères thermodurcissables et thermoplastiques en fonction de la température.

2.3.4.1. Comportement de la matrice en fonction de la température

L'état et le comportement d'un polymère thermodurcissable et d'un polymère thermoplastique en fonction de la température sont représentés schématiquement par la Figure 2.22. Les polymères thermoplastiques présentent quelques températures caractéristiques, dont deux sont d'intérêt pour notre étude: la température de fusion (T_f) au-dessus de laquelle la partie cristalline du polymère est complètement fondue et la température de transition vitreuse (T_g) en dessous de laquelle la partie amorphe du polymère passe d'un état caoutchoutique à un état vitreux plus fragile. Un thermoplastique non cristallin (100% amorphe) n'a pas réellement de température de fusion car il ne présente pas de partie cristalline. La fusion des thermoplastiques a lieu généralement à des températures suffisamment hautes par rapport à leurs températures d'utilisation courante. En revanche, la transition vitreuse est très variable selon le type de polymère. Pour le PEEK, elle se situe autour de 144°C et pour le PP autour de 0-10°C (*Engineered Materials Handbook*, 1987). À température ambiante, par exemple, les deux polymères vont donc présenter un comportement très différent. En effet, à 23°C la partie amorphe est dans un état vitreux dans le cas du PEEK ($23^\circ\text{C} < T_g$) et caoutchoutique dans le cas du PP ($T_g < 23^\circ\text{C}$). L'effet de la température d'essai sur le polymère est donc relatif à sa température de transition vitreuse.

Les thermodurcissables sont des polymères réticulés. Caractérisés par un état amorphe et infusible, ils restent rigides jusqu'à leur température de dégradation.

ÉTAT		TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE		TEMPÉRATURE DE FUSION
		T _g	T _f	
Thermoplastique	Partie cristalline	CRISTAL	CRISTAL	FONDU
	Partie amorphe	VITREUX	CAOUTCHOUTIQUE	CAOUTCHOUTIQUE
Thermodurcissable		RÉTICULÉ	RÉTICULÉ	DÉGRADÉ

COMPORTEMENT				TEMPÉRATURE
Thermoplastique	Partie cristalline	SEMI-DUCTILE	DUCTILE	---
	Partie amorphe	SEMI-DUCTILE	DUCTILE	---
Thermodurcissable		RIGIDE	RIGIDE	---

Figure 2.22. Comportement des polymères en fonction de la température

2.3.4.2. Température d'essai

L'influence de la température d'essai sur la ténacité des composites a fait l'objet de plusieurs études essentiellement pour les systèmes époxy/fibres de carbone (Davies et al., 1987, Russell et Street, 1985) et PEEK/fibres de carbone (Frassine et al., 1996, Hine et al., 1989). Dans tous les cas, il est montré qu'une augmentation de température entraîne une augmentation des valeurs de G_{IC} associée à une propagation de fissure plus stable.

Les composites PEEK/fibres de carbone testés par l'essai DCB montrent généralement un comportement à la fois stable et instable à température ambiante. Une propagation stable se fait de manière lente et contrôlée contrairement à une propagation instable, rapide et incontrôlée. Hine et al. (1989) ont étudié le comportement de ces composites dans une gamme de température variant de -60°C à $+100^{\circ}\text{C}$. Entre -20°C et $+20^{\circ}\text{C}$, ils constatent que les éprouvettes se brisent, soit de façon entièrement stable, soit de façon entièrement instable, soit les deux. À -60°C , les valeurs de G_{IC} sont plus faibles et les ruptures ont toutes lieu de manière instable, la fissure se propageant dans l'échantillon par une série

de sauts. Par contre, à $+60^{\circ}\text{C}$ et $+100^{\circ}\text{C}$, les valeurs de G_{IC} sont plus élevées et les ruptures sont entièrement stables. Par l'analyse des surfaces de rupture, Hine et al. (1989) montrent la corrélation entre le comportement en déformation de la matrice et la stabilité de la propagation. Au-dessus de $+20^{\circ}\text{C}$, lorsque qu'une propagation stable a lieu, la matrice montre une forte ductilité et un étirement continu. Entre -20°C et $+20^{\circ}\text{C}$, là où une propagation mixte est observée, la matrice se déforme mais son étirement n'est pas continu. Enfin, à -60°C où la propagation est instable, aucun signe de ductilité n'est visible montrant que la matrice ne s'étire pas. Des conclusions semblables ont été tirées par Davies et De Charentenay (1987) pour des températures allant de -30°C à $+120^{\circ}\text{C}$. Ces auteurs soulignent la pertinence de rapporter G_{IC} en fonction de $(T-T_g)$, étant donné que l'augmentation de G_{IC} selon la température ou la stabilité de la propagation, est plus importante lorsque la température approche du T_g ($\approx 140^{\circ}\text{C}$ pour le PEEK). À noter que la ductilité plus ou moins prononcée de la matrice selon la température influence probablement le *fiber-bridging* créé et sa contribution sur les valeurs de G_{IC} aux différentes températures.

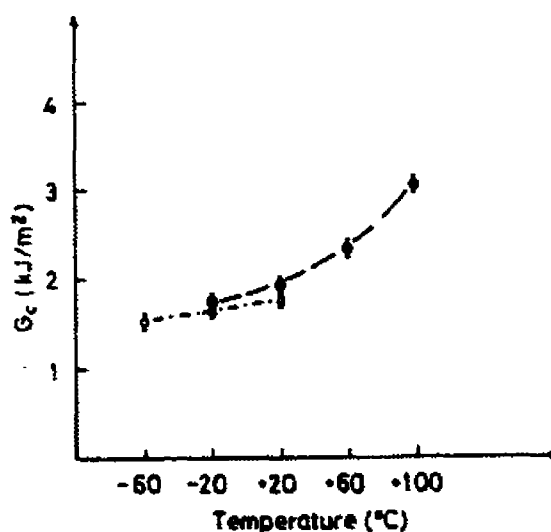


Figure 2.23. Variation de G_{IC} selon la température pour le PEEK/fibres de carbone (Hine et al. 1989)

2.3.4.3. Vitesse de charge

Le comportement des polymères est sensible à la température, mais également à la vitesse de charge. L'effet d'une basse température ou d'une vitesse élevée influence les propriétés dans le même sens. Ainsi, les valeurs de G_{IC} diminuent lorsque la vitesse appliquée augmente (Mall et al., 1987, Smiley et Pipes, 1987).

Friedrich et al. (1989) ont étudié l'évolution de G_{IC} en fonction de la vitesse en fond de fissure (dépendante de la vitesse de charge utilisée) pour les systèmes époxy et PEEK renforcés de fibres de carbone continues. Ils montrent ainsi la relation entre la valeur de la ténacité et le comportement local en fond de fissure. Le comportement des composites est semblable à celui de la matrice pure, mis à part qu'arrivé à une certaine basse vitesse, G_{IC} n'augmente plus et plafonne. Ceci s'explique par le fait que, dans un composite à fibres continues, la zone de déformation plastique de la matrice peut se trouver limitée par la présence des fibres. Ceci est en particulier le cas à basse vitesse de chargement où la matrice présente un comportement ductile et donc, une zone plastique plus étendue. À partir d'une certaine vitesse critique ($\dot{\delta}_{crit}$), la zone plastique est suffisamment étendue pour être entravée par les fibres, et donc limitée dans son extension quelle que soit la vitesse (Figure 2.24). D'où le plafonnement de G_{IC} atteint lorsque la vitesse $\dot{\delta}$ est inférieure à $\dot{\delta}_{crit}$. Ce n'est pas le cas aux vitesses plus élevées (cas où $\dot{\delta} > \dot{\delta}_{crit}$) où la zone de déformation de la matrice est beaucoup plus restreinte dû à un comportement plus fragile de la matrice (Figure 2.24). Les fibres ne constituent, dans ce cas, pas d'obstacles puisque la zone plastique ne s'étend pas jusqu'à elles. Les valeurs de G_{IC} diminuent alors de manière continue dans une certaine limite.

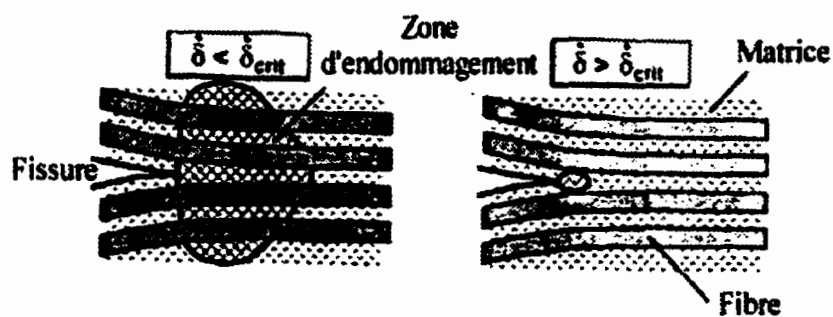


Figure 2.24. Taille de la zone plastique selon la vitesse de propagation en fond de fissure : élevée ($\dot{\delta} < \dot{\delta}_{crit}$) et basse ($\dot{\delta} > \dot{\delta}_{crit}$) (Friedrich et al., 1989)

CHAPITRE 3. MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

3.1. Matériaux et mise en forme

Les composites polypropylène (PP)/fibres de verre (FV) sont fabriqués à partir de rubans préimprégnés produits par Baycomp Canada. Les fibres de verre unidirectionnelles et continues ont un pourcentage nominal en poids dans le composite de 60%. La matrice polypropylène est modifiée avec de l'anhydride maléique greffé permettant une bonne adhésion aux fibres (Van den Oever et Peijs, 1998). De plus, elle contient une phase caoutchoutique d'EPR (*ethylene - propylene rubber*) en faible proportion. Des rubans de préimprégnés d'environ 0.5 mm d'épaisseur sont disposés en plis superposés puis moulés par compression dans une presse Wabash. L'épaisseur finale des plaques moulées est d'environ 4 mm. Les conditions optimales de consolidation ont été déterminées pour une température de moulage de 200°C, une pression de 0.7 MPa et un temps de maintien de 5 minutes (Denault et Guillemenet, 1996). Des plaques de composites sont moulées dans ces conditions, puis refroidies sous presse à deux taux différents : 10°C/min pour un refroidissement normal (RN) et 1°C/min pour un refroidissement lent (RL). Ces deux conditions sont nommées respectivement 200RN et 200RL. D'autres plaques sont moulées à une température plus basse de 163°C et pendant un temps plus long de 25 minutes afin de compenser la viscosité réduite de la matrice à cette température. Elles sont ensuite refroidies à un taux de 10°C/min (RN). Cette troisième condition est notée 163RN.

Les cycles de moulage des trois conditions étudiées, résumés dans la Figure 3.1, sont représentatifs des procédés utilisés en industrie. Les conditions de moulage du 200RN pourraient correspondre à celles du thermoformage/estampage. Celles du 200RL s'apparentent plutôt aux conditions de l'autoclave où le refroidissement est généralement plus long. Enfin, la basse température de moulage du 163RN représente une condition-limite réaliste en moulage sous vide.

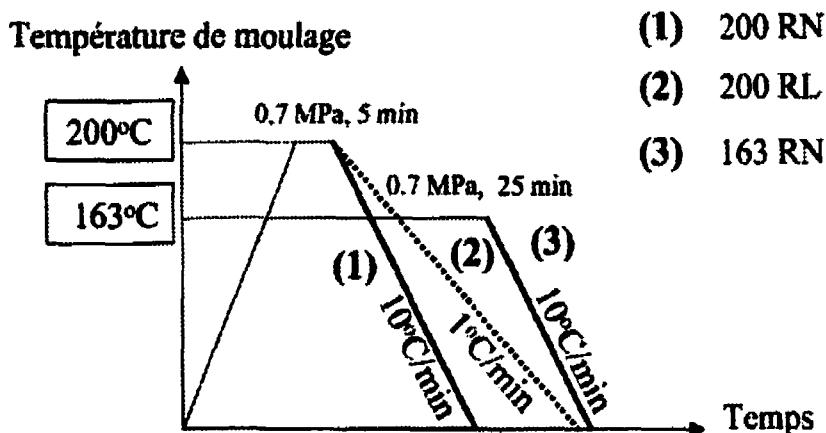


Figure 3.1 Cycles de moulage des trois conditions étudiées

3.2. Caractérisation microstructurale

3.2.1. Analyse DSC

L'analyseur enthalpique différentiel DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) est utilisé pour déterminer le degré de cristallinité de la matrice PP dans les trois conditions de moulage. À l'aide d'un analyseur DSC-7 de PerkinElmer, des échantillons de composites d'environ 12 mg sont chauffés jusqu'à 200°C à une vitesse de 20°C/min puis refroidis. Les thermogrammes de chauffe obtenus permettent de déterminer l'enthalpie de fusion du polymère (en J/g) à partir de l'aire sous le pic de fusion ainsi que la température du pic. Étant donné que les échantillons testés comprennent des fibres de verre, l'enthalpie de fusion mesurée doit être rapportée au poids réel de la matrice polymère. Dans ce but, les échantillons analysés sont ensuite pyrolysés pendant 4 heures dans un four chauffé à 500°C. À cette température, la matrice se dégrade totalement et son poids est déduit de la pesée après pyrolyse.

Le degré de cristallinité χ (en %) se calcule de la façon suivante :

$$\chi = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_f^a} \cdot \frac{p_c}{(p_c - p_f)} \quad (3.1)$$

où ΔH_c (J/g) est l'enthalpie de fusion de l'échantillon composite, ΔH_f^a celle du polymère PP à l'état 100% cristallin prise égale à 207.1 J/g (Bu et al., 1988), p_c et p_f (g) sont respectivement les poids de l'échantillon composite et des fibres de verre.

3.2.2. Taux de vide

La mesure du taux de vide, ou porosité, dans les plaques moulées est un bon indicateur de la qualité de la consolidation. Le pourcentage de vide en volume est déterminé selon la norme ASTM D-2734 (1991).

$$V = 100 - \rho_c \cdot \left(\frac{w_m}{\rho_m} + \frac{w_f}{\rho_f} \right) \quad (3.2)$$

où V est le taux de vide (% en volume), ρ_c (g/cm³) la masse volumique du composite, ρ_m celle de la matrice (pour le PP, $\rho_m = 0.91$ g/cm³), et ρ_f celle des fibres (pour le verre, $\rho_f = 2.63$ g/cm³). w_m et w_f (%) sont les pourcentages en poids de la matrice et des fibres.

La masse volumique ρ_c du composite est déterminée selon le principe d'Archimède. Les échantillons sont immergés dans l'eau et leur poids est mesuré avec précision dans et hors de l'eau sur une balance électronique Mettler. La masse volumique se calcule ainsi :

$$\rho_c = \frac{p_{eau}}{\Delta} \cdot \rho_0 \quad (3.3)$$

où p_{eau} (g) est le poids du composite dans l'eau, Δ (g) correspond à ($p_{air} - p_{eau}$) et ρ_0 (g/cm³) est la masse volumique de l'eau à la température de la mesure.

Les pourcentages en poids de la matrice et des fibres, w_m et w_f , sont obtenus après pyrolyse des échantillons à 500°C pendant 4 heures.

3.3. Observation microscopique

3.3.1. Polissage

Les échantillons enrobés dans l'époxy sont polis sur une polisseuse automatique Abrapol de Struers selon la procédure décrite en ANNEXE I. Un polissage grossier est tout d'abord effectué par une série de papiers abrasifs de carbure de silicium (SiC). Puis des plateaux durs DP Pan utilisant des solutions abrasives au diamant permettent d'obtenir un polissage plus fin. Entre chaque étape de polissage, les échantillons sont passés aux ultrasons afin de décrocher les particules restantes. L'étape finale au tapis chemonet utilisant comme lubrifiant une suspension colloïdale de silice (Mastermet), est facultative. Elle sert à améliorer le fini de surface de l'échantillon poli.

3.3.2. Attaque chimique

Le but de l'attaque chimique est de révéler la structure cristalline de la matrice polymère. La différence de réactivité et de solubilité entre les parties amorphes et cristallines vis à vis de la solution d'attaque va permettre de mettre en évidence la structure cristalline du PP.

L'attaque du PP se fait par une solution acide de permanganate de potassium (KMnO_4) sur un échantillon préalablement poli, selon la procédure décrite par Oley et Basset (1982). La solution d'attaque utilisée consiste en un mélange d'une part en volume d'acide orthophosphorique 85% (H_3PO_4) pour deux parts d'acide sulfurique (H_2SO_4) auquel est ajouté 0.4% en poids de permanganate de potassium. L'attaque chimique dure 30 minutes et est suivie par une série de rinçages successifs dans différentes solutions. Un premier rinçage de 2 minutes dans une solution d'acide sulfurique de concentration 22% en volume permet de réduire la cinétique de l'attaque. Il est suivi par un rinçage de même durée dans du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) 30% afin d'arrêter la réaction. Enfin, un lavage de 5 minutes dans de l'eau déminéralisée est important pour neutraliser la surface

attaquée et la nettoyer des solutions précédentes. Pour terminer, il faut rincer les échantillons d'un jet d'acétone pour assécher plus vite leurs surfaces.

3.3.3. Analyse d'image

La mesure de la taille des sphérulites est faite par analyse d'image à partir des micrographies optiques d'échantillons polis et attaqués. À l'aide du logiciel Scion Image, l'aire de chaque particule est déterminée. Supposant les sphérulites de forme sphérique, le diamètre équivalent moyen en nombre, d_N , est alors déduit.

$$\overline{d_N} = \frac{\sum n_i \cdot d_i}{\sum n_i} \quad (3.4)$$

avec

$$d_i = \sqrt{\frac{4}{\pi} \cdot A_i} \quad (3.5)$$

où d_i est le diamètre de la $i^{\text{ème}}$ sphérulite, A_i l'aire mesurée, et n_i le nombre de sphérulites d'aire A_i .

L'indice de polydispersité est utile pour déterminer la dispersion en taille des sphérulites dans la matrice. Il est défini par le rapport du diamètre en volume (d_V) sur celui en nombre (d_N).

$$\text{Polydispersité} = \frac{d_V}{d_N} \quad (3.6)$$

où

$$d_V = \frac{\sum n_i \cdot d_i^4}{\sum n_i \cdot d_i^3} \quad (3.7)$$

Pour un système monodisperse, l'indice de polydispersité est égal à 1.

3.4. Essais mécaniques

Les essais mécaniques sont réalisés sur une machine électromécanique Instron 1125. Une chambre environnementale refroidie à l'azote liquide est utilisée pour les essais à basse température.

3.4.1. Traction

Les essais en traction sont menés selon les directives de la norme ASTM D-3039 (1993). Des coupons rectangulaires de largeur 20 mm et de longueur 180 mm, maintenus par des mâchoires mécaniques sont testés en traction à une vitesse de 2 mm/min. La déformation au cours de l'essai est mesurée par un extensomètre Instron de jauge 25 mm. Le module de traction E (GPa) est déterminé par régression linéaire sur la partie linéaire de la courbe contrainte-déformation.

3.4.2. Flexion

L'essai est réalisé en flexion trois points sur des éprouvettes de dimensions 10 mm x 120 mm à une vitesse de charge de 1.3 mm/min. Une distance de 60 mm entre les appuis inférieurs est choisie selon les spécifications de l'ASTM D-790 (1997). Le module de flexion E_F (MPa), la contrainte $S_{F\max}$ (MPa) et la déformation $\epsilon_{F\max}$ (%) maximales sont calculés selon la norme, de la manière suivante :

$$E_F = \frac{L^3 \cdot m}{4 \cdot b \cdot h} \quad (3.8)$$

$$S_{F\max} = \frac{3 \cdot P_{\max} \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (3.9)$$

$$\epsilon_{F\max} = \frac{6 \cdot D_{\max} \cdot h}{L^2} \times 100 \quad (3.10)$$

où L (mm) est la distance entre les appuis inférieurs, m (N/mm) la pente de la courbe force-déflexion dans la partie linéaire, P_{\max} (N) la force maximale atteinte, D_{\max} (mm) la flèche maximale, b (mm) la largeur et h (mm) l'épaisseur.

3.4.3. Flexion poutre courte

L'essai de flexion trois points sur poutre courte normalisé par l'ASTM D-2344 (1995) est utilisé pour mesurer le cisaillement interlaminaire. La géométrie des éprouvettes choisie permet de minimiser la contrainte normale maximale au profit de la contrainte maximale en cisaillement, afin de provoquer une rupture de l'éprouvette par cisaillement dans le plan horizontal entre les plis du laminé. Des éprouvettes de dimensions 6.35 mm x 28 mm sont testées à 1.3 mm/min en utilisant une distance entre appuis de 20 mm. La contrainte maximale en cisaillement interlaminaire S_C (MPa) est donnée par :

$$S_C = \frac{0.75 \cdot P_B}{b \cdot h} \quad (3.11)$$

où P_B (N) est la force de rupture, b et h (mm) respectivement la largeur et l'épaisseur.

3.5. Essai de rupture interlaminaire en quasi-statique

3.5.1. Préparation des éprouvettes DCB

Avant le moulage des laminés PP/FV, un film de PET (*Polyethylene terephthalate*) d'une épaisseur d'environ 50 μm est inséré au milieu de l'empilement. Il a été vérifié par microscopie que l'épaisseur d'insert choisie ne créait pas de poche de résine en avant du fond d'entaille. Les échantillons DCB sont usinés avec une scie à diamant aux dimensions suivantes : 150 mm en longueur et 20 mm en largeur pour une épaisseur d'environ 4 mm. L'essai DCB est conduit selon la procédure de la norme ASTM D-5528 (1994). Afin de pouvoir suivre correctement la propagation de fissure lors de l'essai, les côtés latéraux des éprouvettes DCB sont polis et gradués tous les 1 mm à partir de la fin de l'insert.

Les supports de force choisis sont des blocs carrés en aluminium de 2.54 cm par 2.54 cm. La fixation des blocs à l'éprouvette est réalisée par collage en utilisant un adhésif novateur développé à l'Institut des matériaux industriels, conçu pour d'adhérer au PP. Le procédé de collage se fait à chaud à l'aide d'une presse Carver selon les étapes suivantes :

1. Préchauffage des plateaux de la presse Carver à 180°C. La température doit être suffisante pour chauffer l'adhésif, mais à la fois pas trop élevée pour ne pas surchauffer le composite PP/FV au risque de modifier sa structure cristalline.
2. Chauffage de l'adhésif posé sur les 2 blocs d'aluminium pendant environ 15 minutes.
3. Collage sur l'éprouvette DCB. L'éprouvette de composite est placée du côté de son extrémité entaillée entre les 2 blocs. Un bloc de guidage en aluminium est utilisé pour aligner correctement l'ensemble. Une pression d'environ 0.3 MPa est alors appliquée sur le montage pendant environ 3-5 minutes.

4. Refroidissement du montage à l'air libre.

L'éprouvette DCB munie des blocs est montée entre des mords en U sur la machine Instron 1125 pour être testée en tension sous chargement monotone croissant à une vitesse de traverse quasi-statique de 2 mm/min (Figure 3.2).

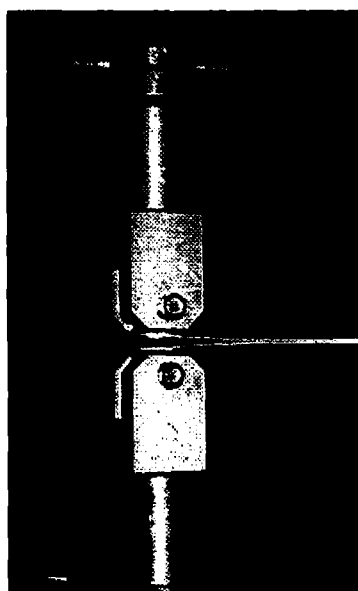
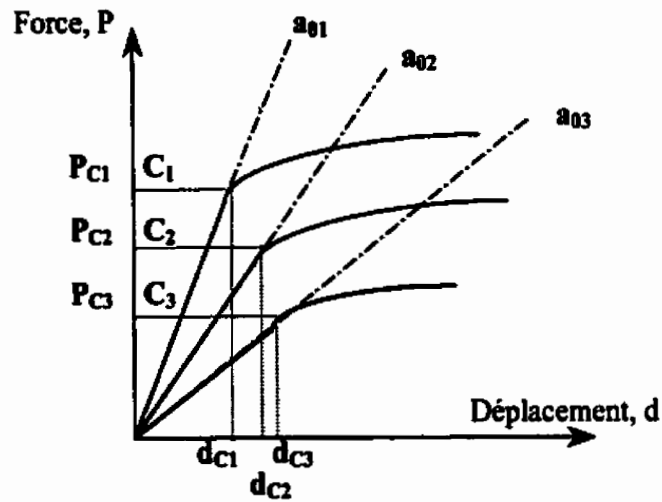


Figure 3.2. Montage de l'éprouvette DCB

3.5.2. Calibration de complaisance

La calibration de complaisance est réalisée en testant sept éprouvettes DCB ayant des longueurs initiales de fissure différentes ($a_0 = 35, 40, 45, 50, 60$ et 80 mm). Pour chaque cas, la complaisance C est déterminée à partir des courbes force-déplacement de l'essai, en calculant le rapport d_c sur P_C . La force critique, P_C , est définie par la méthode de non-linéarité, prenant en compte le fait que l'initiation de fissure a lieu au moment où la courbe force-déplacement dévie de sa linéarité. Le déplacement correspondant est d_c . La courbe de calibration est alors obtenue en reportant la complaisance ainsi calculée en fonction des différentes longueurs de fissure initiales. La Figure 3.3 résume la méthode suivie.

Courbe force-déplacement



Courbe de calibration de complaisance

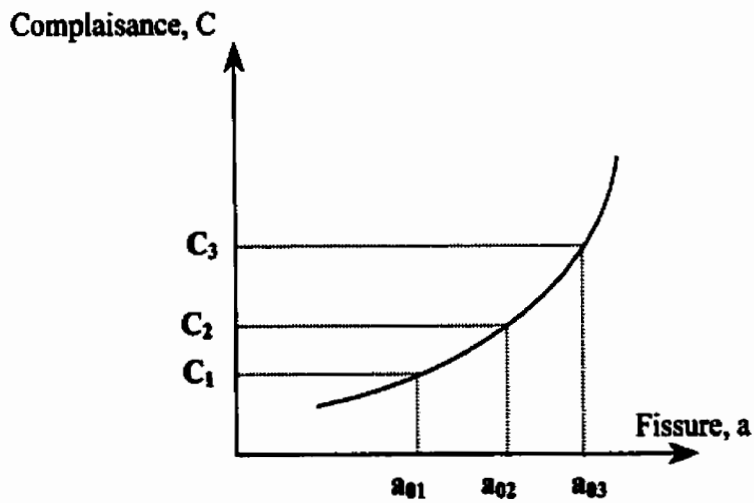


Figure 3.3. Méthode de la calibration de complaisance

3.5.3. G_{IC} en initiation

Les valeurs de G_{IC} à l'initiation sont calculées par plusieurs méthodes. La plus directe est celle consistant à calculer $G_{IC,init}$ à partir de l'équation de Irwin-Kies (Éq. 3.12). Le rapport dC/da est, dans ce cas, obtenu en dérivant l'équation établie par la théorie des poutres reliant la complaisance C au cube de la longueur de fissure (a^3).

$$G_{IC} = \frac{P_c^2}{2 \cdot b} \cdot \frac{dC}{da} \quad (3.12)$$

D'autres variantes normalisées de la méthode de la complaisance sont utilisées. La première est celle qui détermine directement $G_{IC,init}$ à partir de la théorie des poutres (TP) de la manière suivante :

$$G_{IC} = \frac{3 \cdot P_c \cdot d_c}{2 \cdot b \cdot a} \quad (3.13)$$

Cette expression a été modifiée afin de prendre en compte l'effet de rotation et de déflexion en fond de fissure. La méthode de la théorie des poutres modifiée (TPM) corrige la longueur de fissure par un terme additionnel Δ et permet de calculer $G_{IC,init}$ ainsi :

$$G_{IC} = \frac{3 \cdot P_c \cdot d_c}{2 \cdot b \cdot (a + |\Delta|)} \quad (3.14)$$

où Δ correspond en valeur absolue, à l'intercepte des abscisses de la courbe $C^{1/3}$ en fonction de a .

Une autre méthode dite de Berry, se basant sur une calibration de complaisance (CC) expérimentale, donne $G_{IC,init}$ de la façon suivante :

$$G_{IC} = \frac{n \cdot P_c \cdot d_c}{2 \cdot b \cdot a} \quad (3.15)$$

où le facteur expérimental, n , est déterminé par la pente de la courbe $\log C$ en fonction de $\log a$.

Enfin, la méthode de la calibration de la complaisance modifiée (CCM) exprime $G_{IC,init}$ comme suit :

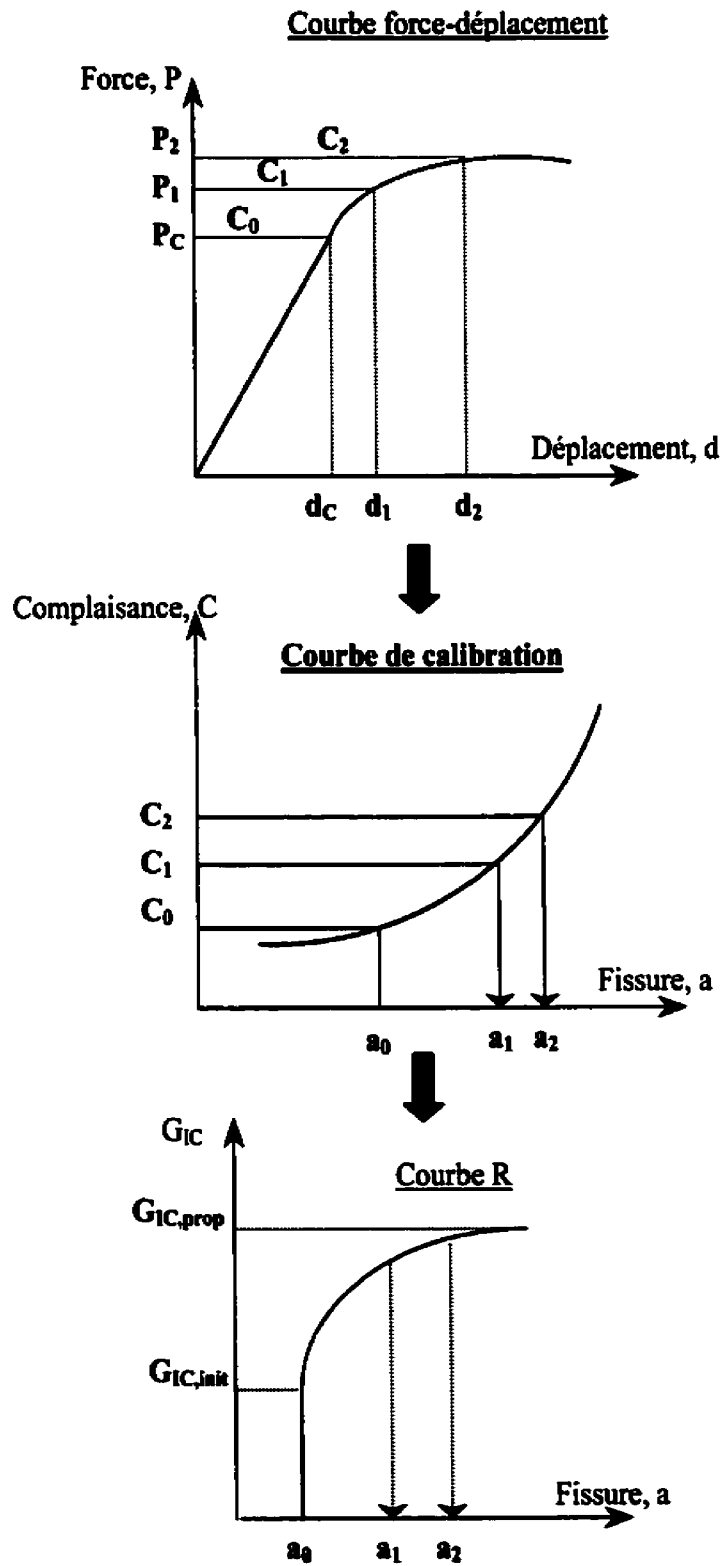
$$G_{IC} = \frac{3 \cdot P_c^2 \cdot C^{2/3}}{2 \cdot A_1 \cdot b \cdot h} \quad (3.16)$$

où A_1 correspond à la pente de la courbe a/h en fonction de $C^{1/3}$.

Pour chacune des cinq méthodes présentées, la valeur de $G_{IC,init}$ a été déterminée comme la moyenne des valeurs calculées pour les sept éprouvettes de calibration testées. Le terme $G_{IC,init}$ est en effet indépendant de la longueur de fissure initiale.

3.5.4. G_{IC} en propagation

Pour chaque essai, les valeurs de G_{IC} en propagation sont calculées à partir des données de l'essai et de la courbe de calibration de complaisance établie. La Figure 3.4 montre la démarche suivie. Premièrement, la complaisance est calculée pour chaque point de la courbe force-déplacement. Seules les valeurs supérieures à la complaisance initiale C_0 ($= d_C/P_C$) correspondant au début de propagation de fissure sont considérées. La courbe de calibration permet dans un deuxième temps de déterminer la longueur de fissure correspondant à chaque complaisance. Connaissant la force P , le déplacement d , la complaisance C ainsi que la longueur de fissure associée, G_{IC} peut être alors facilement calculé par la méthode de la complaisance. Finalement, la courbe R est tracée en reportant les valeurs de G_{IC} en fonction de la longueur de fissure correspondante. La valeur de $G_{IC,prop}$ correspondant au plateau atteint sur la courbe R est ensuite calculée en faisant une moyenne des valeurs au plateau des sept éprouvettes testées.

Figure 3.4. Détermination de G_{IC} en propagation

Il est intéressant de noter que la courbe de calibration est établie à partir des valeurs de complaisances initiales (Figure 3.3) et que les longueurs de fissure associées sont donc celles à l'initiation de fissure et non en propagation. En réalité, la longueur de fissure calculée à partir de la calibration est surestimée par rapport à la longueur réelle à cause du *fiber-bridging*. Ceci est clairement mis en évidence par la courbe R établie où les valeurs de G_{IC} augmentent avec la fissure (Figure 3.4).

3.6. Essai de rupture interlaminaire en fatigue

3.6.1. Conditions et limitations

L'objectif des essais en fatigue est d'étudier le comportement en rupture interlaminaire à long terme des composites étudiés en utilisant la même géométrie d'éprouvette qu'en essai quasi-statique. Or l'essai en fatigue sur les éprouvettes DCB s'est avéré de trop longue durée pour mener à bien l'ensemble des essais prévus dans le temps imparti. Le seul essai DCB réalisé a été interrompu au bout de 3 mois en milieu de test. Ceci nous a conduit par la suite à opter pour une autre géométrie d'essai, à savoir l'éprouvette CT (*Compact Tension*).

Les essais de fatigue sont menés sur une machine Instron 8511 servo-hydraulique. Ils sont réalisés à température ambiante en raison de la difficulté technique à mener des essais à basse température pendant plusieurs jours en utilisant des bouteilles d'azote liquide. Les courbes donnant la vitesse de propagation de fissure da/dN en fonction de la ténacité $\Delta G_I (= G_{I_{max}} - G_{I_{min}})$ obtenues pour chaque essai, permettent de caractériser le comportement de propagation interlaminaire en fatigue.

3.6.2. Éprouvette DCB

La procédure suivie pour déterminer G_I en fatigue est similaire à celle utilisée pour les essais DCB quasi-statiques :

- Une courbe de calibration de complaisance est établie afin de déterminer la relation entre la complaisance C et la longueur de fissure;
- G_I est calculé à partir de l'équation de Irwin-Kies (Éq. 3.12) connaissant dC/da .

Tous les essais sont menés à force contrôlée utilisant un rapport de charge R donné par P_{min}/P_{max} de 0.1 et une fréquence de 2 Hz. La calibration de complaisance est faite en testant sept échantillons de longueurs de fissure initiales différentes ($a_0 = 35, 40, 45, 50, 60, 70$ et 80 mm). Afin de ne pas provoquer de propagation de la fissure, les essais de calibration sont arrêtés après une centaine de cycles. La moyenne des complaisances calculées pour chaque cycle à partir des boucles force-déplacement enregistrées permet d'obtenir la valeur de la complaisance initiale correspondant à la longueur de fissure testée.

Pour l'essai DCB en fatigue, la longueur de fissure est déterminée par la calibration préalablement établie. Toutefois, les valeurs de longueur de fissure sont corrigées pour prendre en compte l'erreur commise par rapport à la longueur de fissure réelle observée au cours du test (ASTM E-647, 1993). Étant donné que l'erreur augmente avec la propagation, une correction pondérée est appliquée.

$$a_{corr} = a_{cal} + \left(\frac{a_{cal} - a_i}{a_f - a_i} \right) \cdot \varepsilon \quad (3.17)$$

$$\varepsilon = a_{f,r\acute{e}el} - a_f \quad (3.18)$$

où a_{corr} et a_{cal} sont les longueurs de fissure corrigée et calculée, a_i et a_f , les longueurs initiale et finale calculées et $a_{f,r\acute{e}el}$, la longueur finale réelle observée.

Après cet ajustement, une relation correcte entre C et a est établie, permettant de calculer ΔG .

$$\Delta G = \frac{(P_{\max}^2 - P_{\min}^2)}{2 \cdot b} \cdot \frac{dC}{da} \quad (3.19)$$

où P_{\max} et P_{\min} sont les forces maximale (35 N) et minimale (3.5 N).

Lors de l'essai, l'enregistrement du nombre de cycles, N , permet de déterminer par dérivation la vitesse de propagation de fissure da/dN .

3.6.3. Éprouvette CT

Des éprouvettes CT (*Compact Tension*) sont usinées aux dimensions mentionnées par la Figure 3.5, respectant les conditions de géométrie requises par la norme ASTM E-647 (1993). Les essais sont conduits à une fréquence de 10 Hz utilisant un rapport de charge R de 0.1. Un extensomètre MTS modèle 632.02c-20 placé au début d'ouverture d'entaille est utilisé pour mesurer le déplacement en ouverture de fissure, v .

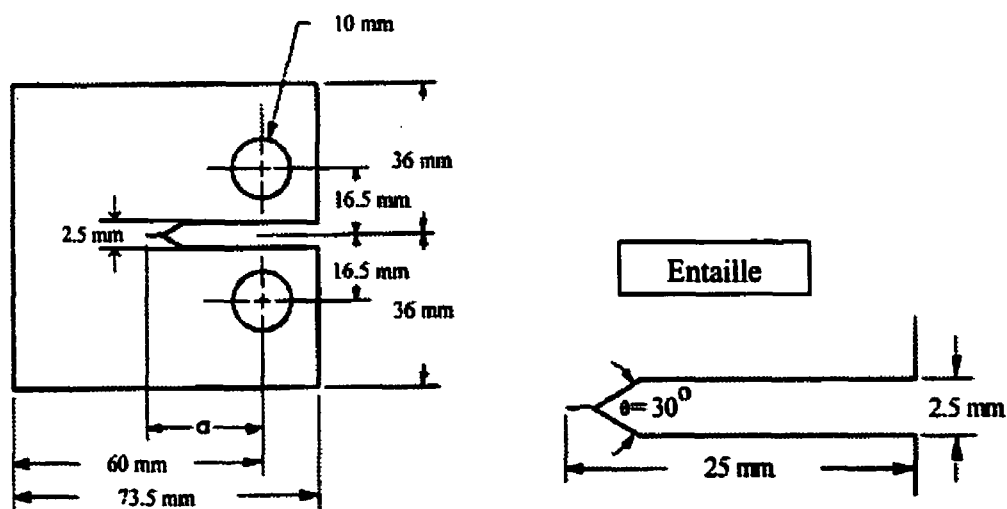


Figure 3.5. Dimensions des éprouvettes CT

La géométrie CT est généralement utilisée pour déterminer la ténacité K car les formules décrivant l'état de contraintes en fond de fissure sont déjà établies. Cependant, le calcul de G peut être simplement fait connaissant la force P, le déplacement v et la longueur de fissure associée a. Le logiciel d'acquisition utilisé permet de retourner la complaisance C donnée par v/P, et la longueur de fissure, a, déterminée à l'aide des formules de complaisance pour l'éprouvette CT (ASTM E-647, 1993). La force maximale atteinte, P_{\max} , ainsi que la vitesse de fissuration, da/dN, sont enregistrés tout au long de l'essai de fatigue. À partir de ces données, ΔG est calculé comme suit:

$$\Delta G = \frac{(1 - R^2) \cdot P_{\max}^2}{2 \cdot b} \cdot \frac{dC}{da} \quad (3.20)$$

CHAPITRE 4. RÉSULTATS ET ANALYSE

4.1. Morphologie

4.1.1. Structure sphérulitique

La structure sphérulitique de la matrice révélée par l'attaque chimique est observée au microscope électronique à balayage (MEB) pour les trois conditions étudiées (Figure 4.1). À noter qu'aucune trace de transcristallinité (Partie 2.3.3.1) n'a été observée autour des fibres dans les trois conditions. Dans le 200RN, la structure en étoile des sphérulites est clairement visible. Pour cette condition, les sphérulites apparaissent uniformes en taille et bien jointes entre elles. En revanche, dans le 200RL, les sphérulites sont en moyenne plus grosses et leurs contours apparaissent souvent disjoints. À noter qu'en raison du fort contraste entre les régions inter- et intrasphérulitiques, la structure en étoile des sphérulites est dans ce cas moins visible.

Une observation plus fine au MEB (Figure 4.2) montre que, dans le 200RL, les régions entre les sphérulites présentent un espacement marqué par rapport au 200RN. Selon Schultz (1984), à mesure que la sphérulite croît, elle rejette de la matière non cristallisable créant ainsi une ségrégation de matière et d'impuretés dans les régions intersphérulitiques. Étant donné que la taille, et par le fait même la croissance des sphérulites, est plus importante dans le cas d'un refroidissement lent (Partie 2.3.3.2), la zone intersphérulitique formée de matière amorphe est plus étendue. Suite à l'attaque chimique, la partie amorphe présente dans les régions intersphérulitiques du 200RL a été dissoute contribuant à un espacement marqué entre les sphérulites.

Le diamètre des sphérulites dans les échantillons 200RN et 200RL a été déterminé par analyse d'image. La Figure 4.3 présente la distribution cumulative des mesures pour les deux conditions. Le diamètre moyen en nombre des sphérulites est de 26.4 μm pour le

200RN et de 34.0 μm pour le 200RL. L'effet du refroidissement lent ($1^\circ\text{C}/\text{min}$) après moulage augmente donc la taille moyenne des sphérulites d'environ 30% par rapport au refroidissement normal ($10^\circ\text{C}/\text{min}$). Une cinétique de cristallisation lente au cours d'un refroidissement lent, permet à certaines sphérulites de croître davantage et d'atteindre ainsi des tailles plus grandes. Au contraire, une cinétique plus rapide lors d'un refroidissement plus rapide limite la durée de l'étape de croissance conduisant à des sphérulites de plus petite taille. Si la taille des sphérulites dans le 200RL est en moyenne plus importante, elle présente en revanche une disparité plus large. Le diamètre en nombre des sphérulites observées dans le 200RL varie de 12 à 60 μm alors que sa variation dans le 200RN est de 13 à 40 μm (Figure 4.3).

À noter que dans tous les cas il existe une dispersion dans la taille des sphérulites due à la coupe des échantillons. Les sections d'image analysées coupent en effet rarement les sphérulites en leur diamètre maximal. Ceci se traduit par une légère dispersion dans les mesures de diamètre, même dans le cas d'une parfaite monodispersité. Des méthodes statistiques comme celle de Schwartz-Saltykov (Saltykov, 1958), ont été prévues afin de corriger cet effet. Sans appliquer de telles corrections qui demandent des moyens calculatoires complexes, l'indice de polydispersité d_v/d_N est calculé pour les deux conditions 200RN et 200RL (Partie 3.3.3). Les valeurs présentées dans le Tableau 4.1 permettent de tirer certaines conclusions. Tout d'abord, l'indice de polydispersité du 200RN est relativement proche de 1 (Tableau 4.1) et ce, malgré que les valeurs d_v et d_N n'aient pas été corrigées. Ceci indique que la dispersion en taille des sphérulites dans le 200RN est uniforme et relativement proche de la monodispersité. Quant à l'indice de polydispersité du 200RL, sa valeur est relativement grande comparée à celle du 200RN (Tableau 4.1). Comparativement au cas du 200RN, la dispersion en taille des sphérulites est donc plus importante.

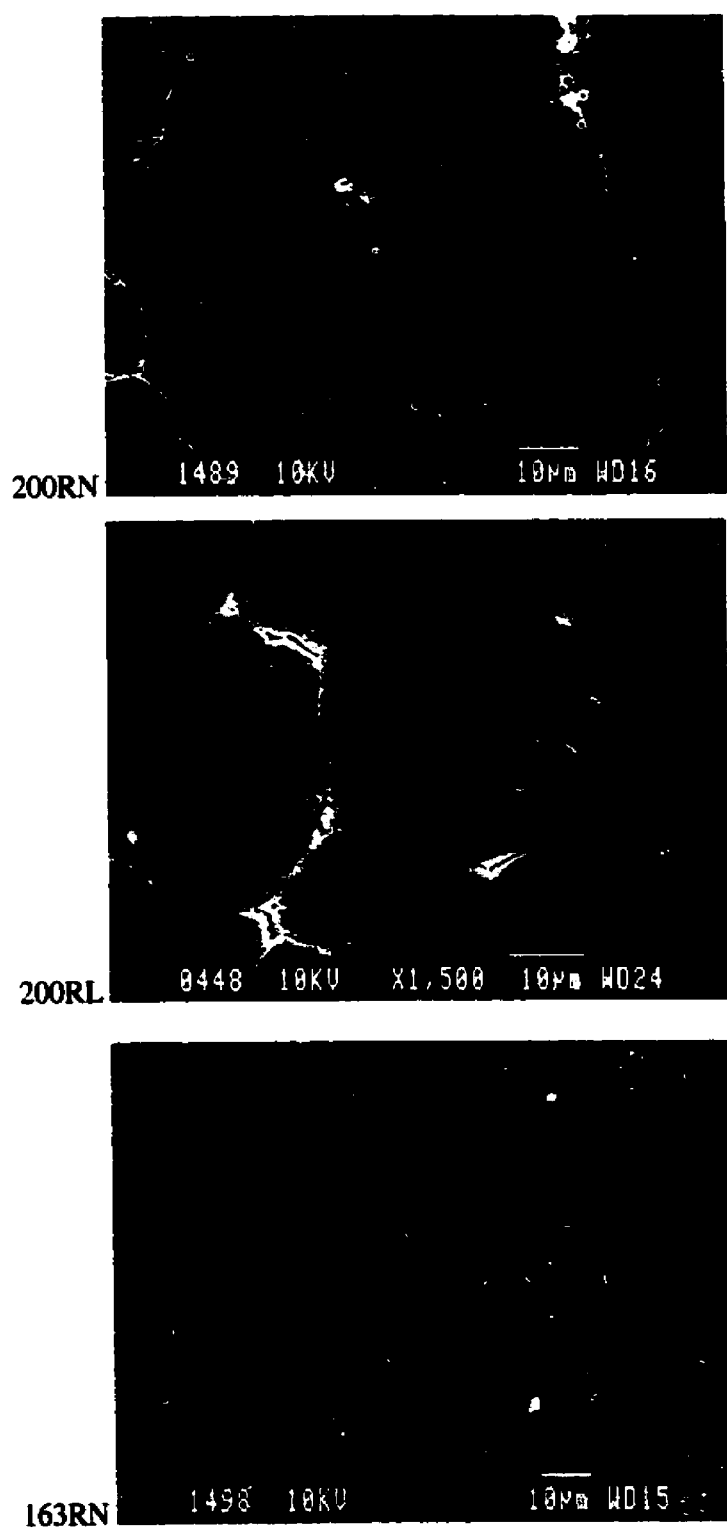


Figure 4.1. Surfaces polies après attaque chimique

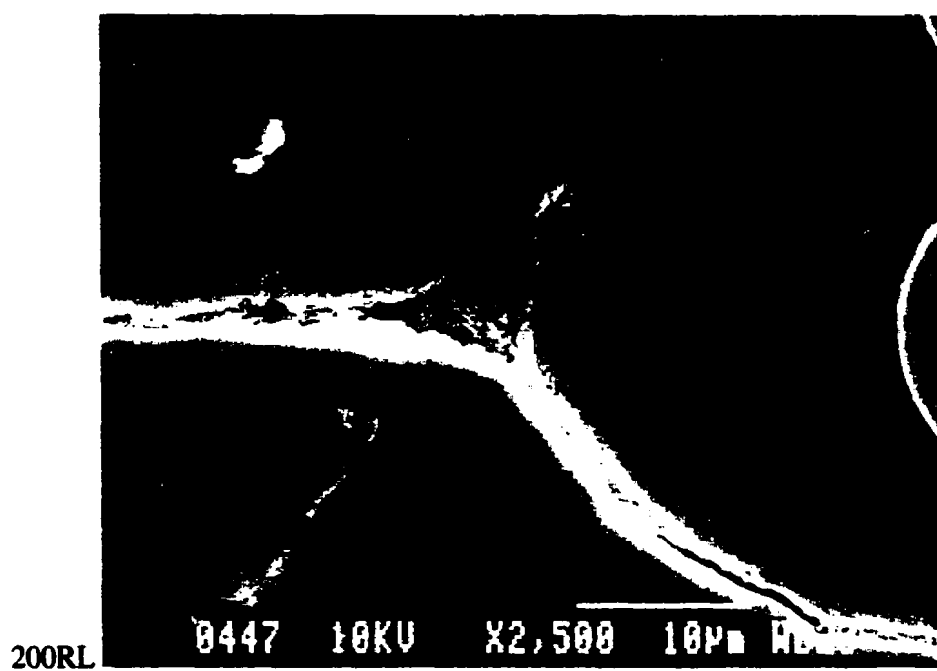
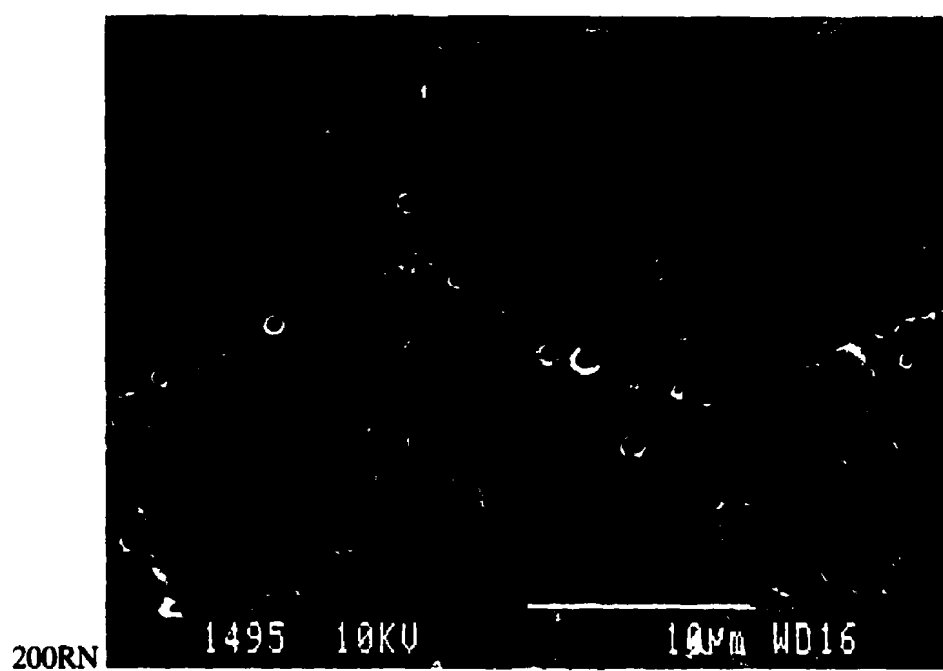


Figure 4.2. Régions interspérulitiques après attaque chimique dans le 200RN et le 200RL

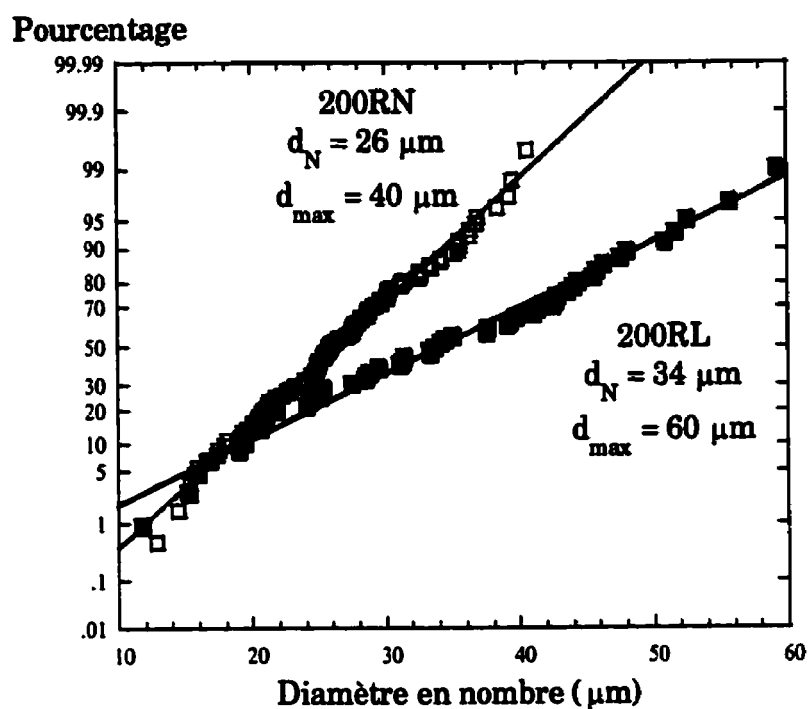


Figure 4.3. Distribution cumulative du diamètre en nombre des sphérulites

Tableau 4.1. Indices de polydispersité du 200RN et du 200RL

Condition	Diamètre moyen des sphérulites		Indice de polydispersité
	en nombre	en volume	
	d_N (μm)	d_V (μm)	d_V/d_N
200RN	26.4	30.3	1.15
200RL	34.0	43.6	1.28

Dans le cas du 163RN, les sphérulites sont difficilement discernables en raison vraisemblablement de leur trop petite taille (Figure 4.1). Comme l'ont montré Youssef et Denault (1998) pour des composites PP/FV semblables, à des températures de moulage supérieures mais proches de la fusion du PP, la partie cristalline de la matrice est fondue, mais il reste encore des germes pouvant agir par la suite comme sites de recristallisation. Leur présence augmente la densité de nucléation, et limite ainsi la croissance des cristaux, ce qui explique la petite taille des sphérulites formées. Dans notre cas, un refroidissement à 10°C/min contribue également à la formation d'une structure cristalline très fine. L'observation attentive d'échantillons 163RN attaqués a permis de discerner parfois des zones d'environ 10 µm de diamètre, correspondant vraisemblablement aux sphérulites de plus grande taille. Le diamètre moyen des sphérulites pour cette condition est donc certainement inférieur à 10 µm.

4.1.2. Cristallinité

Les résultats de l'analyse DSC (Tableau 4.2) montrent que pour les conditions 200RN et 200RL le degré de cristallinité de la matrice est similaire, autour de 43%. Toutefois, l'allure des pics de fusion est très différente et davantage représentative des deux conditions (Figure 4.4). L'élargissement de la zone de fusion renseigne en particulier sur la variation de la taille des domaines cristallins (Campbell et White, 1989). Dans le cas du 200RN, le pic de fusion étroit et intense signifie que l'énergie requise pour la fusion des sphérulites varie peu. Étant donné que cette énergie dépend de la taille des sphérulites, cette observation suggère que la distribution des sphérulites est relativement uniforme. Ces résultats sont confirmés par la valeur de l'indice de polydispersité ($d_w/d_n = 1.15$) relativement proche de celle d'un système monodisperse (Tableau 4.1).

Dans le cas du 200RL, le pic de fusion est plus large et moins intense, indiquant qu'une gamme plus étendue d'énergie est requise pour la fusion des sphérulites. Du fait que l'énergie de fusion dépend de la dimension des cristaux, l'élargissement du pic traduit dans ce cas une distribution en taille moins uniforme des sphérulites. Ceci se confirme

d'ailleurs par un indice de polydispersité plus élevé que celui du 200RN (Tableau 4.1), montrant une plus grande dispersion dans la taille des sphérulites formées. D'autre part, le pic de fusion du 200RL est de deux degrés supérieurs à celui du 200RN (Tableau 4.2). L'augmentation du point de fusion est souvent associé à la masse molaire ou la cristallinité plus élevées du polymère, qui ont pour effet d'augmenter l'épaisseur des lamelles cristallines (Campbell et White, 1989). Un refroidissement lent contribue également à la formation de lamelles plus épaisses (Karger-Kocsis, 1995), ce qui confère à la structure cristalline une stabilité thermique plus importante, et donc, une température de fusion plus élevée.

Tableau 4.2. Cristallinité et caractéristiques de fusion des trois conditions

Conditions	Cristallinité (%)	Pic de fusion			
		T _{fusion} (°C)	T _{début} (°C)	T _{fin} (°C)	
200RN	43	160.8	153.7	164.7	
200RL	43	162.8	147.2	168.8	
163RN	47	Pic 1	Pic 2	158.8	175.7
		159.6	168.6		

Flux de chaleur (mW)

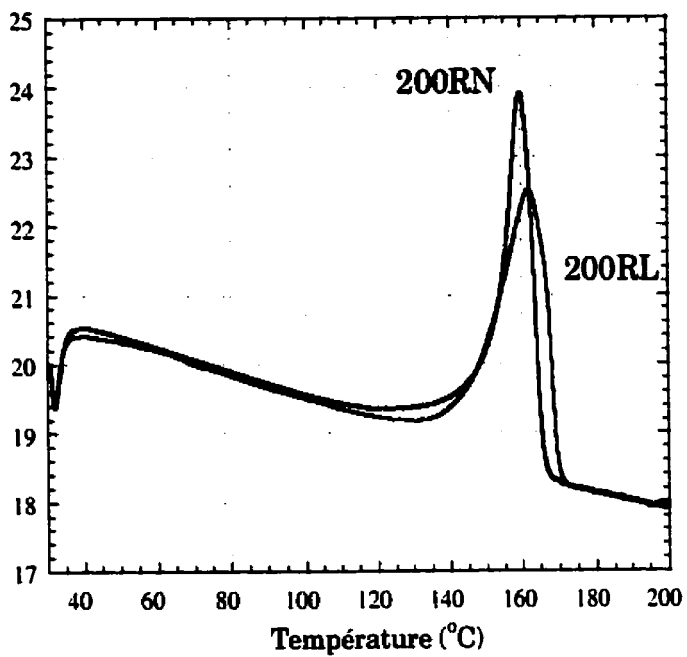


Figure 4.4. Thermogrammes de chauffe du 200RN et du 200RL

Flux de chaleur (mW)

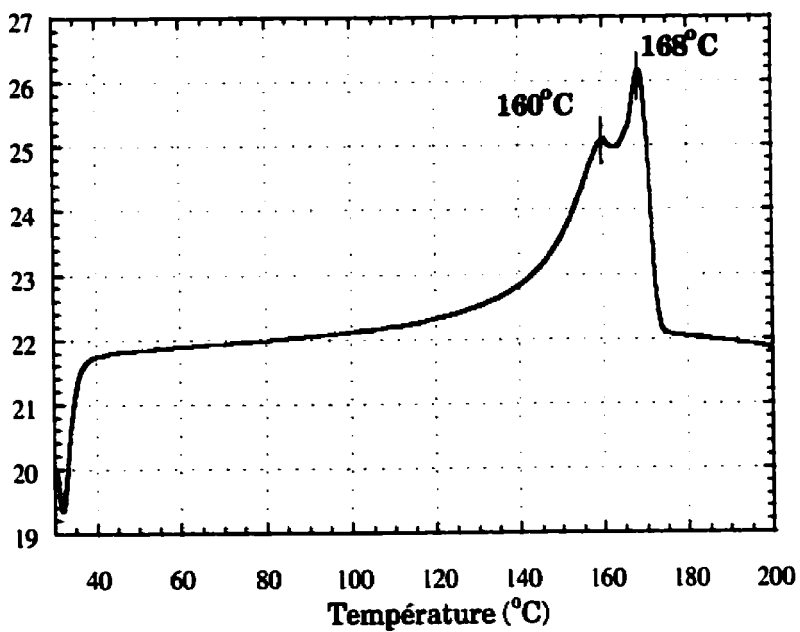


Figure 4.5. Thermogramme de chauffe du 163RN

Le degré de cristallinité du 163RN est le plus élevé des trois conditions, soit autour de 47% (Tableau 4.2). Comme le montre la Figure 4.5, le thermogramme de chauffe du 163RN révèle un double pic de fusion à 160°C et à 168°C. Un dédoublement du pic de fusion s'explique généralement par la présence de deux phases cristallines distinctes ou bien par un phénomène de recristallisation (Varga, 1995).

Dans le cas du PP, des modifications des phases cristallines courantes α ou β peuvent avoir lieu sous certaines conditions. Les caractéristiques de fusion différentes de ces deux phases cristallines expliquent la formation d'un double pic de fusion. Afin de vérifier la présence éventuelle de phases cristallines distinctes dans l'échantillon 163RN refroidit, une attaque chimique a été menée selon la procédure utilisée par Aboulfaraj et al. (1993), permettant de révéler la nature α et β des sphérulites. Les résultats de l'attaque n'ont montré aucune différence de phases. L'hypothèse d'une recristallisation a donc été envisagée.

Étant donné qu'à 163°C la fusion n'est pas complète, les traces restantes de la cristallisation précédente de la forme préimprégnée peuvent être amenées à recristalliser notamment lors de la chauffe au moulage. La recristallisation est un phénomène dépendant du temps et de la température au cours duquel il y a une perfection de la structure cristalline. Ces modifications microstructurales se font au niveau des lamelles et non de la structure sphérulitique. La formation d'un double pic s'explique alors par la présence d'une structure cristallisée et recristallisée. Varga (1995) a montré l'effet du taux de chauffe sur la perfection de la structure au cours de la recristallisation. Ses travaux ont montré que, plus le taux de chauffe est lent, plus le dédoublement du pic est prononcé, avec un pic plus intense à température plus élevée correspondant à la proportion de structure plus parfaitement formée. À la limite, pour des taux de chauffe suffisamment rapides le dédoublement n'est plus visible et un seul pic apparaît. L'effet du taux de chauffe constitue donc un bon moyen de vérifier si le double pic de fusion est dû à un phénomène de recristallisation.

Dans ce but, le cycle de moulage du 163RN a été simulé à la DSC à partir des rubans de préimprégnés PP/FV. Une première simulation est réalisée en utilisant un taux de chauffe rapide de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ suivi d'un maintien de 5 min à 163°C . Une seconde simulation utilise un taux de chauffe lent de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et un maintien de 20 min à 163°C . Dans les deux cas, les cycles de simulation se terminent par un refroidissement à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Les conditions de la seconde simulation sont assez proches du moulage sous presse réel du 163RN. L'inertie de chauffe est, en effet, plus basse lors du moulage à 163°C qu'à 200°C . Après leur moulage simulé à la DSC, les échantillons sont refondus jusqu'à 200°C à un taux de chauffe de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Les thermogrammes obtenus sont présentés dans la Figure 4.6. Ils montrent que dans le cas de la première simulation avec un taux de chauffe rapide, un seul pic de fusion apparaît alors que pour la seconde simulation avec un taux de chauffe lent, un double pic est visible. La position en température de ce double pic est comparable à celui sur le thermogramme du 163RN (Figure 4.5), ce qui confirme l'hypothèse de recristallisation au cours de laquelle la structure sphérolitique reste inchangée.

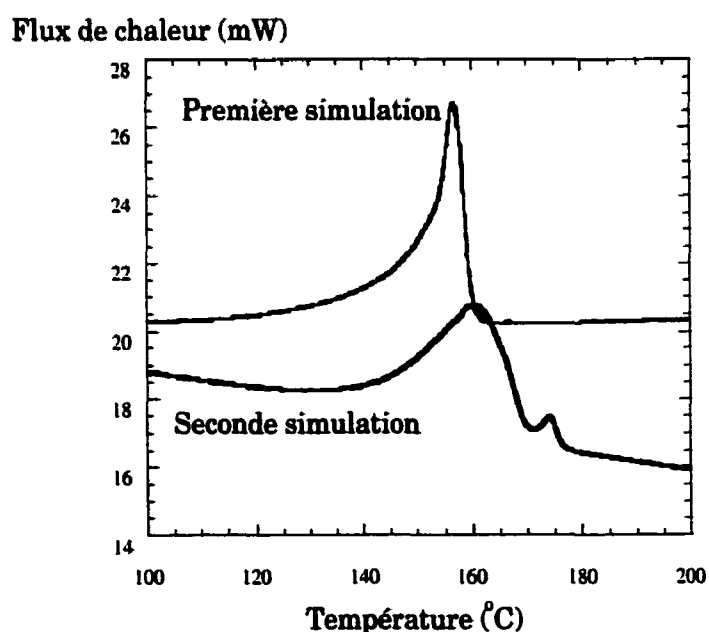


Figure 4.6. Thermogrammes de chauffe des simulations de moulage à la DSC du 163RN

4.1.3. Distribution des fibres

La distribution des fibres dans les composites moulés est observée visuellement par des coupes transverses réalisées dans le plan perpendiculaire aux fibres (Figure 4.7). Des photographies prises au microscope optique montrent la répartition des fibres dans le composite pour les trois conditions de moulage étudiées (Figure 4.8). Pour le 200RN où les conditions de moulage sont optimales, la distribution des fibres est relativement bonne. Une distribution semblable des fibres est également observée pour le 200RL. En revanche, les fibres présentent une moins bonne distribution dans le 163RN où l'on observe de grandes régions denses en fibres et d'autres riches en matrice. La température de moulage joue un grand rôle dans l'homogénéité du composite. La viscosité de la matrice totalement fondue à 200°C permet aux fibres d'être réparties de façon homogène. Ce n'est pas le cas à 163°C, où la viscosité de la matrice est par ailleurs plus élevée. De plus, à 163°C, la matrice n'est pas dans un état complètement fondu, ce qui contribue à augmenter son caractère visqueux. De ce fait, l'effet de *nesting* décrit par Johnson et Mangalgiri (1987) (Partie 2.2.1.2) ne se produit pas aussi bien au cours du moulage du 163RN où l'on devine parfois la démarcation des plis.

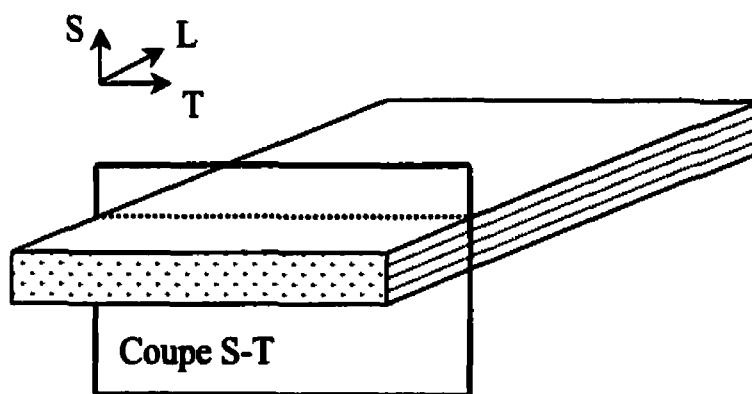


Figure 4.7. Coupes transverses dans les plaques composite

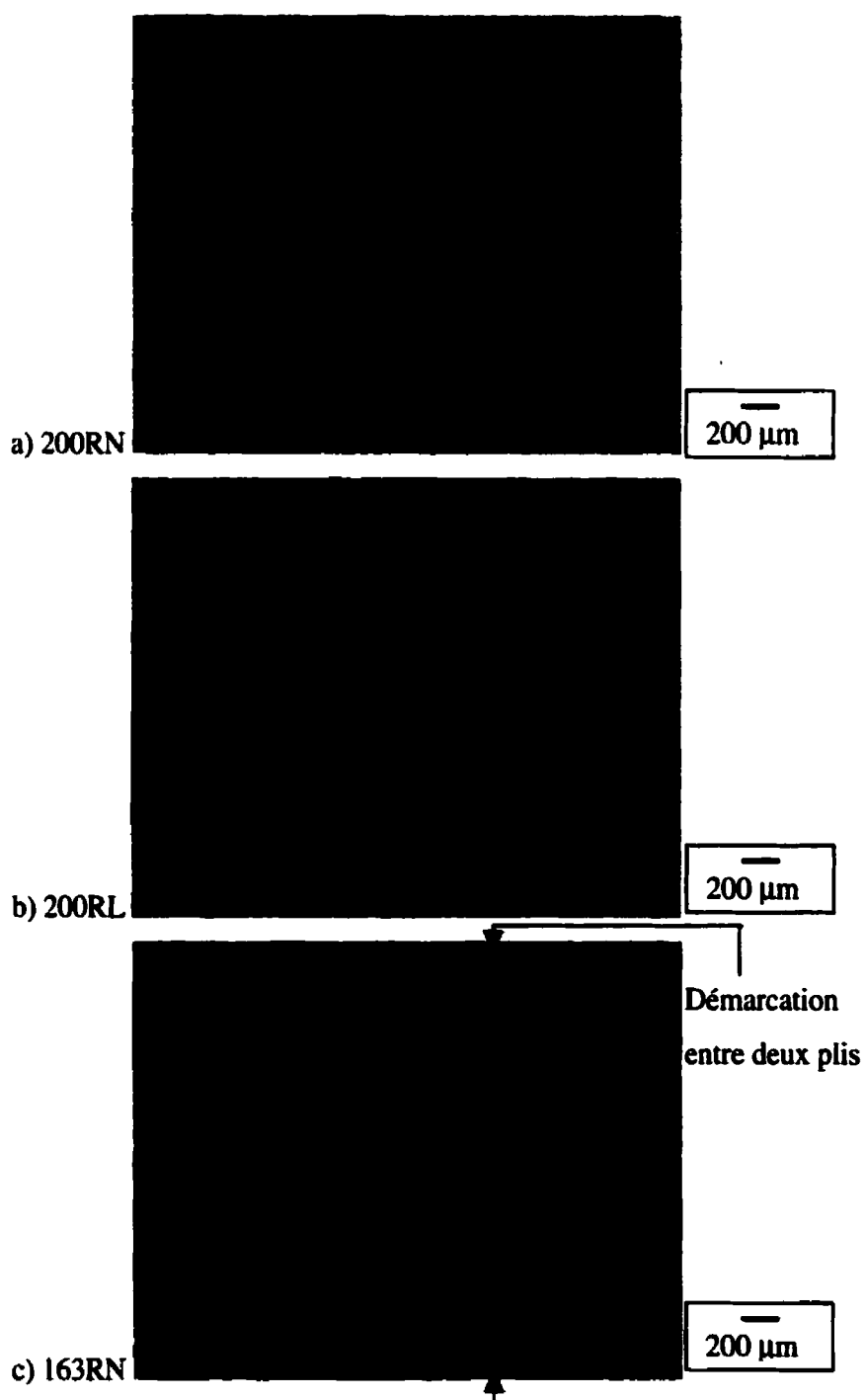


Figure 4.8. Distribution des fibres dans les composites testés

4.1.4. Porosité

Le taux de vide pour les trois conditions de moulage est déterminé sur une moyenne de 4 échantillons. Les résultats présentés dans le Tableau 4.3 montrent que les taux de vide mesurés sont supérieurs à 1%, fixé par la norme D-2734 (1991) comme limite de qualité pour les plastiques renforcés. Cependant, les travaux entrepris dans nos laboratoires sur la consolidation de ces composites montrent qu'un taux de vide compris entre 2 et 4 % correspond à une consolidation acceptable. Dans notre cas, un taux de vide de 3.0 % est obtenu pour le 200RN, dans les conditions optimales de moulage (Tableau 4.3). Ce taux est légèrement plus élevé pour le 200RL, soit autour de 3.5%. Après un refroidissement lent ou une cristallisation isothermique, la cristallinité et la taille des sphérulites plus importantes conduisent à la formation de davantage de retrait en fin de cristallisation, causant des vides locaux aux triples joints des sphérulites, et à plus large échelle, des porosités dans la matrice. Ye et Friedrich (1993) observent de larges porosités de l'ordre de 100 μm dans les zones riches en matrice d'échantillons PP/FV refroidit lentement. Dans notre cas, l'observation des échantillons polis 200RL montre que les porosités sont de l'ordre d'une dizaine de microns, et qu'elles sont les plus nombreuses dans cette condition.

Le taux de vide mesuré pour le 163RN est de 1.2 %. Cette valeur paraît très basse par rapport à celle du 200RN. Il faut noter qu'une même valeur de la densité de la matrice a été utilisée dans les calculs ($\rho_m = 0.91 \text{ g/cm}^3$) alors que le refroidissement et la cristallisation de la matrice dans les trois conditions sont très différents. La densité de la matrice varie selon son degré de cristallinité. Selon le *Polypropylene Handbook* (1996), la densité d'un PP isotactic 100% amorphe varie de 0.850 à 0.855 g/cm^3 , et celle d'un PP 100% cristallin, de 0.936 à 0.946 g/cm^3 . Aussi, dans le cas du 163RN, il faudrait utiliser une valeur de ρ_m plus grande car la cristallinité est plus importante. Dans ce cas, le taux de vide calculé serait plus élevé, et plus réaliste (Tableau 4.3).

Tableau 4.3. Taux de vide mesurés dans les trois conditions

Condition	Vide (%) ($\rho_m = 0.91 \text{ g/cm}^3$)	Vide (%) (si $\rho_m = 0.93 \text{ g/cm}^3$)
200RN	3.0	
200RL	3.5	
163RN	1.2	2.6

4.2. Performance mécanique : traction, flexion et cisaillement

Les propriétés mécaniques des composites PP/FV dans les trois conditions de moulage sont caractérisées par des essais de traction, flexion et flexion sur poutre courte (cisaillement interlaminaire) réalisés aux deux températures d'essai (23°C et -40°C). Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.4.

Tableau 4.4. Résultats des essais mécaniques

	200RN		200RL		163RN		Écart-type (%)
	-40°C	23°C	-40°C	23°C	-40°C	23°C	
Traction (D-3039)							
E ₁₁ (GPa)	28.1	27.3	30.7	27.5	29.3	28.0	5%
S _y (MPa)	280	285	290	250	310	300	5%
Flexion (D-790)							
E _f (GPa)	25.6	21.9	27.9	23.9	27.8	22.2	4%
S _{Fmax} (MPa)	910	470	1030	490	620	375	5%
ε _{Fmax} (%)	3.7	2.3	3.7	2.2	2.3	1.9	3%
Flexion poutre courte (D-2344)							
S _C (MPa)	50.3	---	46.4	---	31.4	---	2%

Les essais de traction sont réalisés sur des coupons orientés à 0° par rapport aux fibres. En raison de la forte résistance des composites testés dans cette direction, du glissement s'est souvent produit dans les mords à des contraintes relativement élevées. Des essais menés dans notre laboratoire ont montré que des problèmes persistaient même avec l'utilisation de *tabs* (Boucher-Trudel, 2000). La rupture finale n'a donc pas pu être atteinte dans la plupart des cas. Lorsqu'il y a eu rupture, elle s'est produite par délamination longitudinale et la contrainte maximale atteinte dépassait 350 MPa. La contrainte d'écoulement (S_y) prise à une déformation de 0.2 % est donc la seule reportée dans le Tableau 4.4. Les résultats en traction montrent qu'il n'y a pas de variation significative du module d'Young entre les différentes conditions de moulage aux deux températures d'essai. Par contre, les valeurs du module sont légèrement plus élevées à -40°C qu'à 23°C .

En flexion trois points, la rupture se produit sur le côté de l'éprouvette soumis en compression. Une différence de comportement plus marquée est notable entre les trois conditions. Le 200RL a un comportement plus rigide et résistant en flexion à 23°C et à -40°C comparé aux deux autres conditions. Le 200RN a un module moins élevé, mais supporte des contraintes maximales presque aussi élevées que le 200RL. En revanche, le 163RN supporte des contraintes plus basses que le 200RL pour un module comparable. Là encore, les composites testés offrent de meilleures propriétés à basse température qu'à température ambiante.

Enfin, l'essai de flexion trois points sur poutre courte donne des résultats en cisaillement interlaminaire bien distincts pour chaque condition. Lorsque cet essai est réalisé à 23°C , au-dessus de la T_g de la matrice PP ($T_g \approx 9^\circ\text{C}$, ANNEXE II) la partie amorphe est dans un état caoutchoutique. Dans ces conditions, la rupture du composite PP/FV ne se produit pas en cisaillement mais en compression sur le côté supérieur de l'éprouvette, ce qui rend l'essai invalide. C'est pourquoi l'essai est mené à -40°C uniquement, en dessous de la T_g du PP. Les résultats en cisaillement obtenus à -40°C , montrent une légère diminution de

la contrainte entre le 200RN et le 200RL. Youssef et Denault (1998) constatent également cet effet mais de manière plus importante. Selon ces auteurs, dans le cas d'un refroidissement lent, la rupture interlaminaire se produit davantage dans les zones intersphérulitiques vulnérables de la matrice qu'aux interfaces fibres-matrice. Pour le 163RN, la diminution de la contrainte en cisaillement est encore plus marquée et peut s'expliquer par la démarcation des plis plus prononcée due à la moins bonne distribution des fibres. Dans tous les cas, les contraintes de cisaillement interlaminaire mesurées, comprises entre 30 MPa et 50 MPa, sont supérieures à celles obtenues par Denault et Guillemenet (1996) dans leurs travaux d'optimisation sur la mise en forme de composites PP/FV. Les résultats en flexion sur poutre courte montrent donc les bonnes propriétés interfaciales des composites testés.

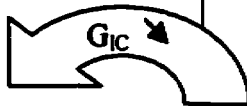


De manière générale, nos essais permettent de conclure que l'effet d'un refroidissement lent a tendance à augmenter légèrement la rigidité (E ↗) du matériau de par la présence de plus grosses sphérulites, mais aussi la fragilité (σ ↘) en raison de la faiblesse des régions intersphérulitiques. L'effet d'une basse température de moulage est semblable, mais dû à la mauvaise répartition des fibres créant une différence de rigidité entre les zones denses en fibres et celles riches en matrice. Enfin, l'effet d'une basse température d'essai augmente la résistance et la rigidité des composites dans les trois conditions.

4.3. Rupture interlaminaire en quasi-statique

4.3.1. Vue d'ensemble des résultats

Le Tableau 4.5 permet de montrer schématiquement l'influence des conditions de mise en forme et de la température d'essai sur les propriétés en rupture interlaminaire en statique. Cette première vue d'ensemble des résultats résume les principales conclusions de nos travaux et réfère aux paragraphes concernés par le symbole §. Tous les résultats sont présentés en détail dans ce qui suit.

Tableau 4.5. Vue d'ensemble des résultats

			CONDITIONS DE MISE EN FORME						
			163RN		200RN		200RL		
T (°C)			163°C		200°C		200°C		
- •T/•t			10°C/min		10°C/min		1°C/min		
χ (%) (§ 4.1.2)			47		43		43		
d_N (§ 4.1.1)			< 10 μm		26.4 μm		34.0 μm		
			Mauvaise distribution des fibres (§ 4.1.3)		Consolidation optimale (§ 3.1)		Zones intersphérulitiques faibles (§ 4.1.1)		
									
TEMPÉRATURE	23°C		$G_{IC,init}^{(1)}$	$G_{IC,prop}^{(2)}$	$G_{IC,init}^{(1)}$	$G_{IC,prop}^{(2)}$	$G_{IC,init}^{(1)}$	$G_{IC,prop}^{(2)}$	
			220 J/m ²	960 J/m ²	1270 J/m ²	2000 J/m ²	200 J/m ²	770 J/m ²	
	-40°C		$G_{IC,init}^{(1)}$	$G_{IC}^{(3)}$	$G_{IC,init}^{(1)}$	$G_{IC}^{(3)}$	$G_{IC,init}^{(1)}$	$G_{IC,prop}^{(2)}$	
	230 J/m ²		950 J/m ²	1050 J/m ²	1350 J/m ²	220 J/m ²	920 J/m ²		
Mode de fissuration			Propagation transphérulitique à l'interface fibres- matrice (§ 4.4.3)		Propagation transphérulitique à l'interface fibres- matrice (§ 4.4.2)		Propagation intersphérulitique dans la matrice (§ 4.4.2)		

§ réfère aux paragraphes concernés

(1): § 4.3.3; (2): § 4.3.5; (3): § 4.3.6.2

4.3.2. Calibration de complaisance

Les courbes de calibration de complaisance obtenues pour les trois conditions de moulage aux deux températures d'essai 23°C et -40°C sont présentées en ANNEXE III.

D'après la théorie des poutres, la complaisance, C , est proportionnelle au cube de la longueur de fissure, a , selon l'équation suivante (Rhee, 1997):

$$C = \frac{64}{b \cdot E \cdot h^3} \cdot a^3 \quad (4.1)$$

où E est le module élastique axial dans la direction des fibres (ici E_{11}), b , la largeur et h , l'épaisseur de l'éprouvette.

En interpolant la courbe de calibration par un polynôme de la forme $C = m \cdot a^3$ où m est un paramètre de lissage, il est possible de recalculer le module élastique E_{11} à partir de l'équation suivante :

$$m = \frac{64}{b \cdot E_{11} \cdot h^3} \quad (4.2)$$

Par la suite, il est intéressant de comparer la valeur du module ainsi recalculée à celle obtenue par les essais de traction, afin de corroborer les résultats expérimentaux à la théorie.

Le Tableau 4.6 présente les modules élastiques recalculés à partir des courbes de calibration de complaisance (E_{11}^*), et ceux obtenus par les essais de traction (E_{11}) pour les trois conditions 200RN, 200RL et 163RN aux deux températures d'essais. Les valeurs obtenues des deux façons concordent et l'erreur relative commise est inférieure à 9%. Ces résultats permettent de vérifier la validité de la calibration de complaisance utilisée. Les essais DCB répondent bien à la théorie des poutres et les valeurs mesurées correspondent bien aux propriétés du matériau.

Tableau 4.6. Valeurs des modules de traction recalculés et testés

Condition		E_{11}^* (GPa)	E_{11} (GPa)
200RN	23°C	27.9 ± 0.5	27.3 ± 0.5
	-40°C	30.2 ± 1.9	28.1 ± 0.5
200RL	23°C	27.0 ± 0.6	27.5 ± 4.3
	-40°C	30.5 ± 0.6	30.7 ± 1.3
163RN	23°C	25.7 ± 1.7	28.0 ± 1.0
	-40°C	30.1 ± 0.9	29.3 ± 0.3

4.3.3. G_{IC} en initiation

Les valeurs de $G_{IC,init}$ déterminées par les cinq méthodes de calcul (Partie 3.5.3), sont présentées dans la Figure 4.9 pour le 200RN et dans la Figure 4.10 pour le 200RL et le 163RN. Chaque point de la figure correspond à la moyenne de sept mesures. Les lignes tracées représentent la valeur moyenne des $G_{IC,init}$ obtenues par les différentes méthodes de calcul. Les corrections par les facteurs F et N (Éq. 2.6 et 2.7) n'ont pas été prises en compte car elles se sont avérées négligeables, de l'ordre du pourcentage d'erreur expérimentale. L'écart-type en pourcentage sur les mesures varie entre 10 et 20%. Comme attendu, les différentes méthodes donnent des résultats comparables, compte tenu de l'erreur associée.

Tel que le résume le Tableau 4.5, la ténacité initiale, $G_{IC,init}$, du 200RN (1270 J/m^2) est environ 6 fois plus élevée que celle du 200RL et du 163RN respectivement de 200 et 220 J/m^2 . Même si l'on observe une chute des propriétés entre les différentes conditions, les

valeurs de $G_{IC,init}$ témoignent cependant toujours d'une bonne ténacité. Pour un système équivalent époxy/FV, les valeurs de $G_{IC,init}$ reportées dans la littérature sont de l'ordre de 100 à 300 J/m² (Davies et al., 1992). Pour toutes les conditions, les valeurs de $G_{IC,init}$ à -40°C sont du même ordre que celles à 23°C. La variation de la température d'essai ne semble donc pas influencer significativement les valeurs de G_{IC} à l'initiation.

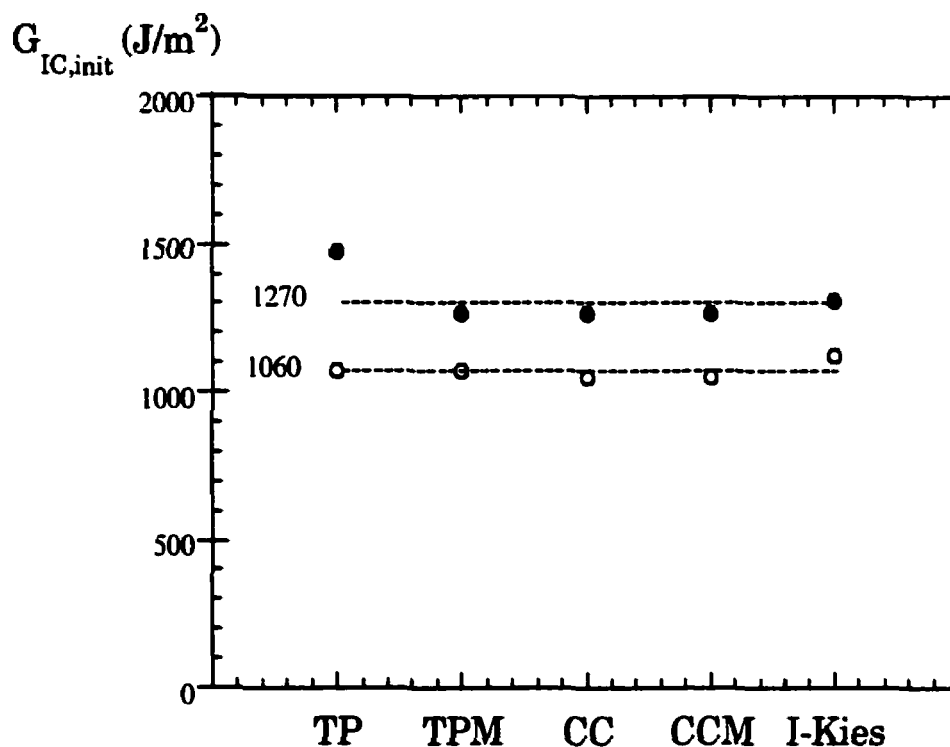


Figure 4.9. Valeurs de $G_{IC,init}$ pour le 200RN à 23°C et -40°C

● : 200RN 23°C ○ : 200RN -40°C

TP: Théorie des poutres (Éq. 3.13); **TPM:** Théorie des poutres modifiée (Éq. 3.14); **CC:** Calibration de complaisance (Éq. 3.15); **CCM:** Calibration de complaisance modifiée (Éq. 3.16); **I-Kies :** Irwin-Kies (Éq. 3.12)

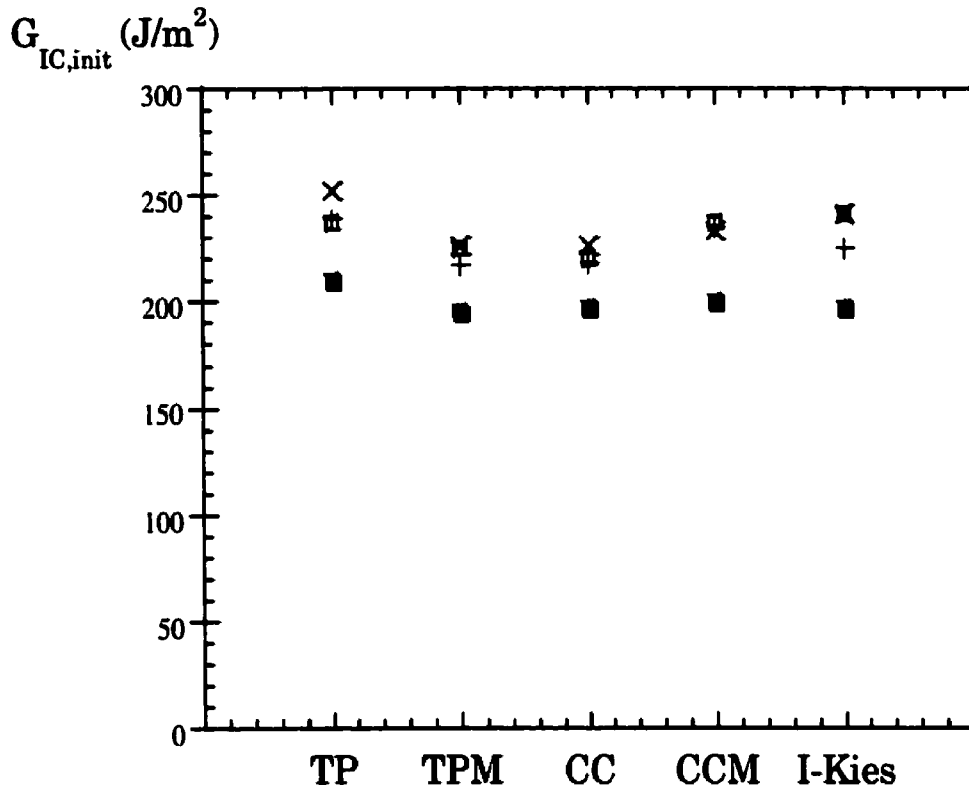


Figure 4.10. Valeurs de $G_{IC,init}$ pour le 200RL et le 163RN à 23°C et -40°C

+ : 163RN 23°C, x : 163RN -40°C, ■ : 200RL 23°C, □ : 200RL -40°C

TP: Théorie des poutres (Éq. 3.13); **TPM:** Théorie des poutres modifiée (Éq. 3.14); **CC:** Calibration de complaisance (Éq. 3.15); **CCM:** Calibration de complaisance modifiée (Éq. 3.16); **I-Kies :** Irwin-Kies (Éq. 3.12)

4.3.4. Courbes force-déplacement

Lors de nos essais DCB, deux types de propagation de fissure sont constatés. À température ambiante, et pour toutes les conditions, la fissure se propage de manière stable, c'est-à-dire que la propagation a lieu tant qu'il y a de l'énergie disponible. Cela se traduit par des courbes force-déplacement régulières lors de la propagation (Figure 4.11a, Figure 4.12a, Figure 4.13a).

À basse température (-40°C), nous observons une alternance de propagation stable et de propagation instable dans le cas du 200RN et du 163RN. Cette fois-ci, la fissure ne se propage que lorsque sa force motrice atteint un niveau critique. Les courbes force-déplacement présentent des sauts de propagation rapide de fissure, nettement visibles par des chutes brusques de force à déplacement constant (Figure 4.11b, Figure 4.13b). À noter que ces sauts sont plus marqués dans le cas du 200RN que celui du 163RN. Les points de début d'instabilité et d'arrêt de fissure peuvent être alors facilement localisés (Figure 4.11b). Entre chaque saut, la ré-initiation de fissure engendre généralement un peu de propagation stable, tel qu'en témoigne la courbure de la courbe force-déplacement lors de la remontée de force.

Dans le cas du 200RL à -40°C , une propagation stable de la fissure semble avoir lieu. La courbe force-déplacement présente parfois de petits décrochements en propagation (Figure 4.12b), pouvant correspondre à des sauts de fissure même si, lors de l'essai, aucune propagation instable de fissure n'a été observée. Si de tels sauts se produisent, leur effet reste toutefois très minime et comparable à du bruit sur les courbes force-déplacement.

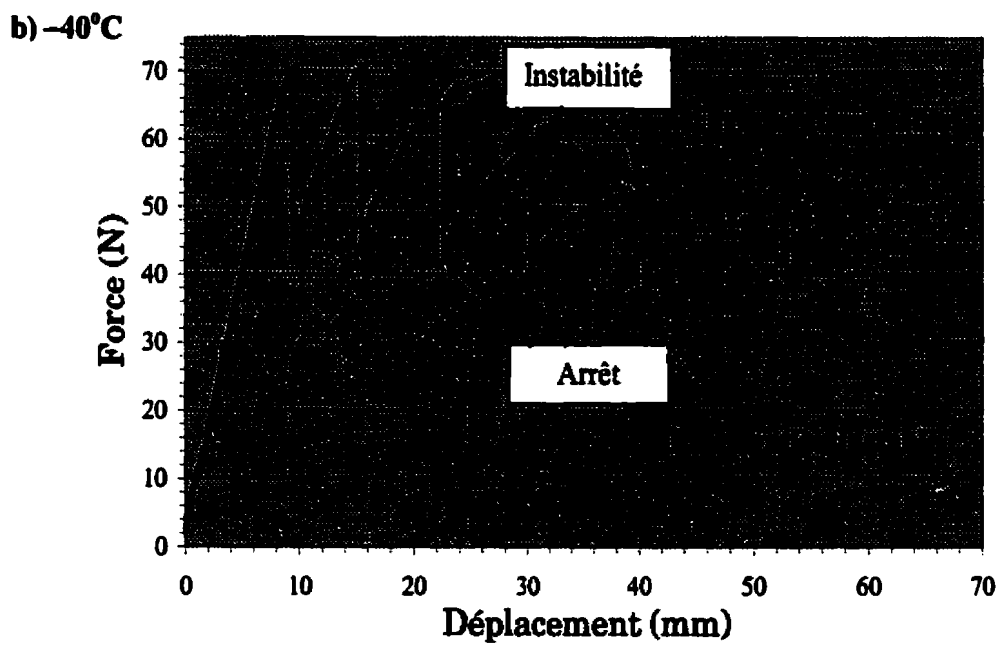
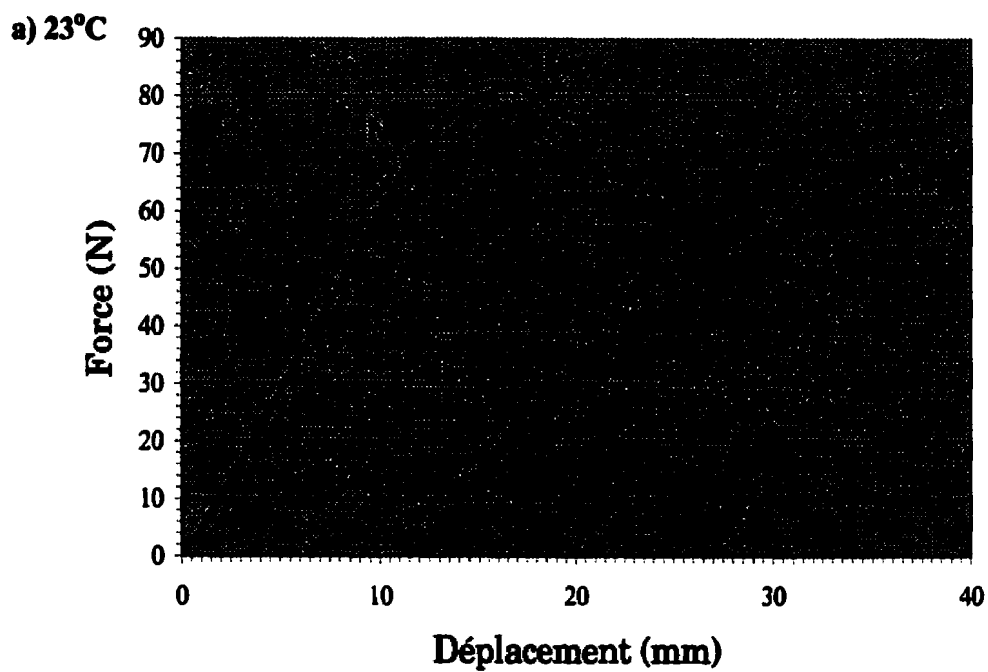
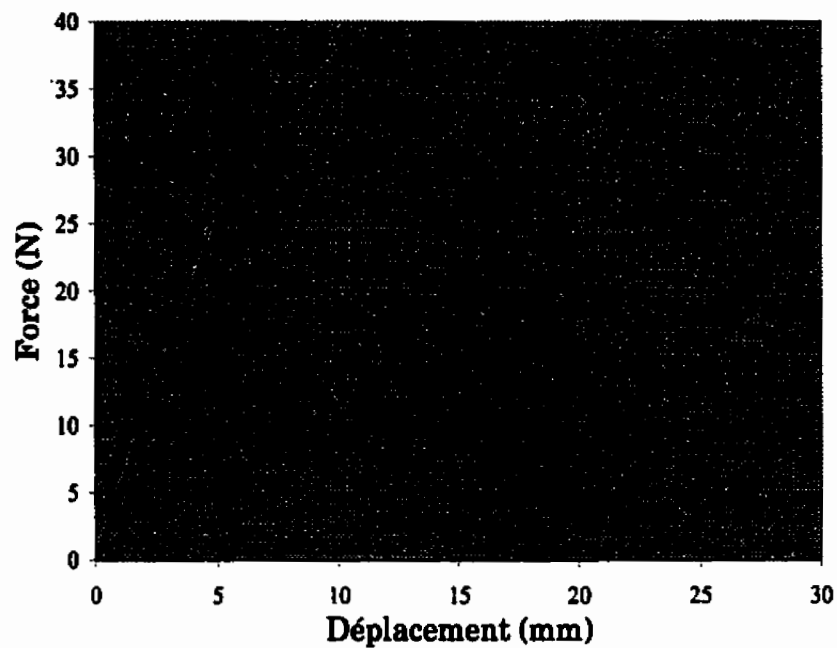


Figure 4.11. Courbes force-déplacement du 200RN à 23 °C et -40°C

a) 23°C



b) -40°C

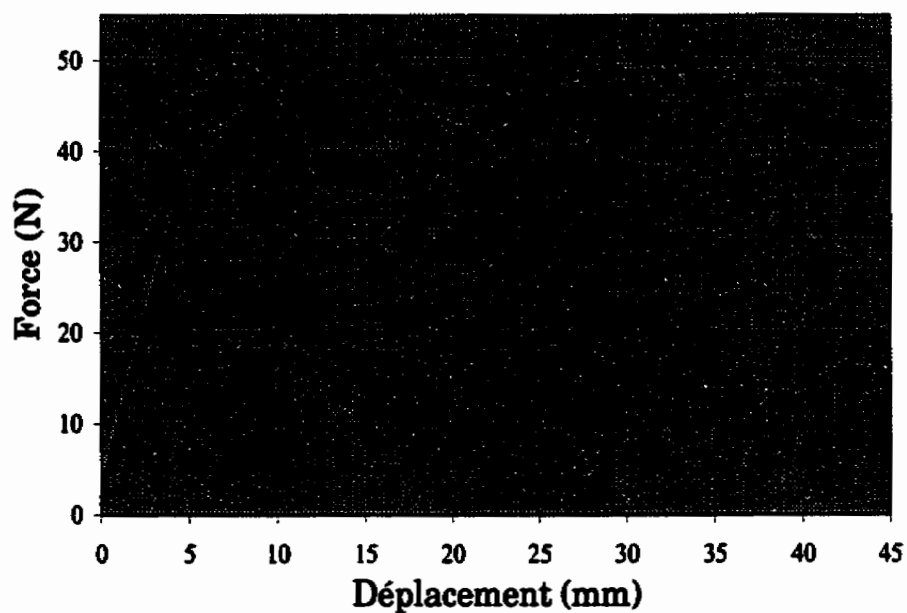
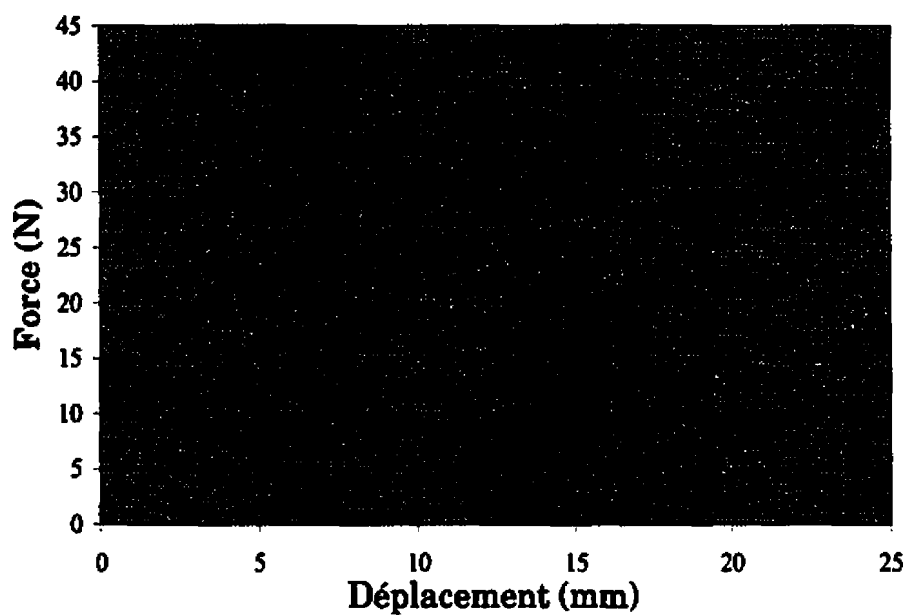


Figure 4.12. Courbes force-déplacement du 200RL à 23 °C et -40°C

a) 23°C



b) -40°C

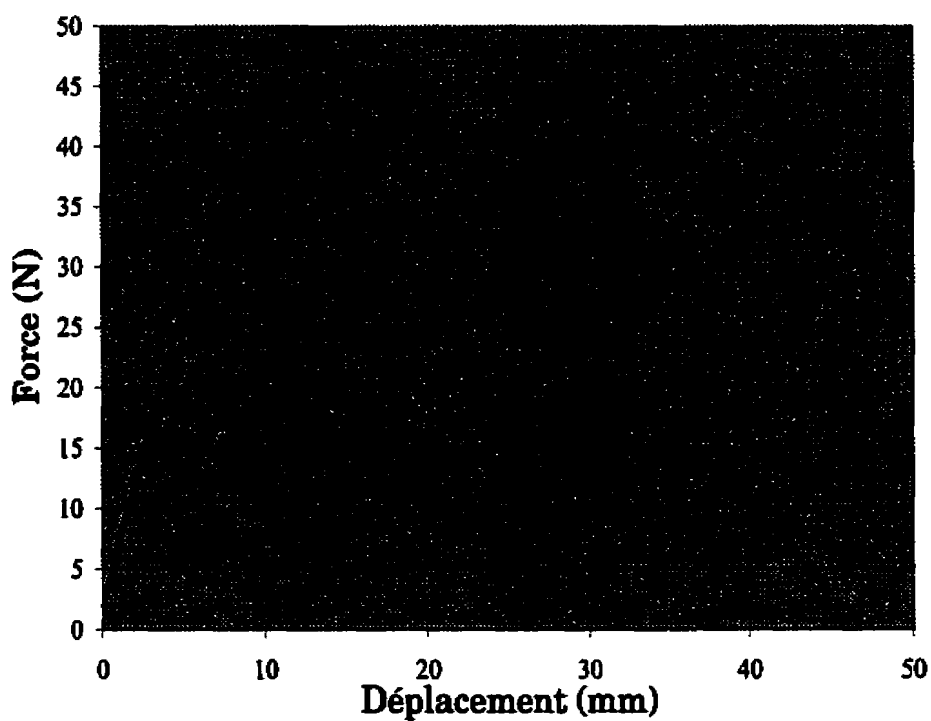


Figure 4.13. Courbes force-déplacement du 163RN à 23 °C et -40°C

4.3.5. Courbe R

La Figure 4.14 présente les courbes R pour les conditions 200RN, 200RL et 163RN à 23°C et 200RL à -40°C, soit les conditions pour lesquelles une propagation stable est observée. Les valeurs de $G_{IC,prop}$ en propagation sont reportées dans le Tableau 4.5.

Pour tous les essais, du *fiber-bridging* a été observé. À la fin du test, les surfaces de rupture présentent un certain montant de fibres décollées et brisées. Cependant, il est difficile de quantifier le montant de *fiber-bridging* à partir des observations fractographiques, comme nous le verrons par la suite. Aussi, l'augmentation de G_{IC} entre le point d'initiation et le plateau de propagation paraît utile pour définir le montant d'énergie, G_{fb} , attribué au phénomène de *fiber-bridging* et à tous les mécanismes qui s'y rattachent (étirement de la matrice et rupture des fibres).

$$G_{fb} = G_{IC,prop} - G_{IC,init} \quad (4.3)$$

Les valeurs du montant d'énergie liée au *fiber-bridging*, G_{fb} , sont présentées dans le Tableau 4.7. À température ambiante, la valeur de G_{fb} est comparable pour le 200RN et le 163RN (autour de 740 J/m²) alors qu'elle est plus faible pour le 200RL (569 J/m²). Cette différence s'explique par la part plus ou moins importante de *fiber-bridging* et d'étirement de la matrice intervenant dans le mécanisme de propagation.

Par ailleurs, la valeur de G_{fb} dans le 200RL est plus élevée à -40°C qu'à 23°C (Tableau 4.7), bien que la valeur de $G_{IC,init}$ soit dans les deux cas semblable (≈ 200 J/m²). Cette différence s'explique vraisemblablement par le comportement différent de la matrice à des températures supérieure et inférieure à la transition vitreuse du PP ($T_g \approx 9^\circ\text{C}$, ANNEXE II). En effet, l'état caoutchoutique ou vitreux de la matrice influence son comportement à la déformation (Figure 2.22) et par conséquent, le montant de fibres étirées ainsi que le *fiber-bridging* créé. À noter que la valeur du G_{fb} pour le 200RL à -40°C est comparable à celle du 200RN et 163RN à 23°C.

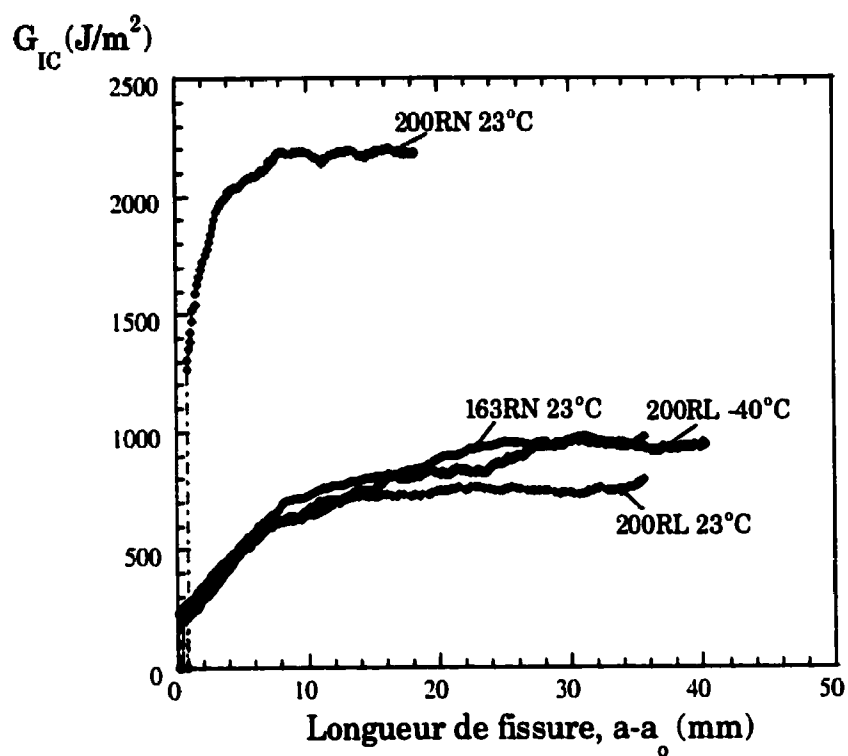


Figure 4.14. Courbes R en propagation stable

Tableau 4.7. Valeurs de G_{IC} en propagation stable

Condition	T (°C)	$G_{IC,init}$ (J/m ²)	$G_{IC,prop}$ (J/m ²)	$G_{fb}^{(1)}$ (J/m ²)
			Plateau	
200RN	23°C	1269 ± 129	2004 ± 213	735
	-40°C	1054 ± 82	----	
200RL	23°C	197 ± 25	766 ± 60	569
	-40°C	220 ± 41	918 ± 84	698
163RN	23°C	218 ± 50	960 ± 50	742
	-40°C	226 ± 23	----	

(1) $G_{fb} = G_{IC,prop} - G_{IC,init}$

4.3.6. G_{IC} en propagation instable

4.3.6.1. $G_{IC,instabilité}$ et $G_{IC,arrêt}$

Dans le cas d'une propagation instable, seuls les points de début d'instabilité et d'arrêt de propagation de fissure (Figure 4.11) peuvent être tracés sur la courbe R. Cette représentation a été couramment utilisée dans le cas du PEEK/fibres de carbone (Davies et Benzeggagh, 1989). Les valeurs de $G_{IC,instabilité}$ correspondant à l'énergie atteinte au début de la propagation instable, et de $G_{IC,arrêt}$ correspondant à celle à l'arrêt de la propagation instable, sont présentées en fonction de la longueur de fissure pour le 200RN et pour le 163RN (Figure 4.15). Les valeurs de $G_{IC,instabilité}$ et $G_{IC,arrêt}$ atteintes au plateau de la courbe R sont données dans le Tableau 4.8. Les résultats montrent que les valeurs de $G_{IC,instabilité}$ sont proches de celles de $G_{IC,prop}$ à 23°C (Tableau 4.5). Il est utile de rappeler que le point de début d'instabilité marque également la fin d'une courte propagation stable (Figure 4.11). Le montant d'énergie pour la propagation stable au cours de la propagation semble donc être comparable à -40°C et à 23°C.

Tableau 4.8. Valeurs de $G_{IC,instabilité}$ et $G_{IC,arrêt}$ en propagation instable

Condition	T (°C)	$G_{IC,instabilité}$ (J/m ²)	$G_{IC,arrêt}$ (J/m ²)
200RN	-40°C	1900	1300
163RN	-40°C	900	800

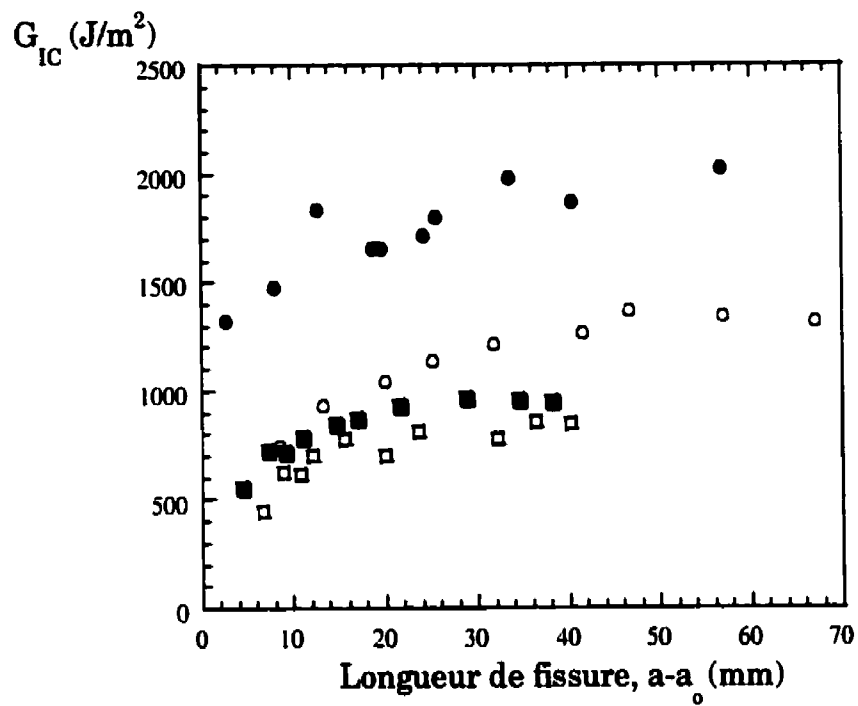


Figure 4.15. $G_{IC,instabilité}$ et $G_{IC,arrêt}$ en fonction de la fissure, pour le 200RN et le 163RN

200RN $-40^\circ C$

● : $G_{IC,instabilité}$

○ : $G_{IC,arrêt}$

163RN $-40^\circ C$

■ : $G_{IC,instabilité}$

□ : $G_{IC,arrêt}$

4.3.6.2. Détermination de G_{IC}

L'énergie requise pour la propagation instable lors d'un saut de fissure peut être déterminée par deux méthodes différentes. La première utilise l'équation de Irwin-Kies (Éq. 3.12) pour calculer G_{IC} .

$$G_{IC} = \frac{P_{moy}^2 \cdot (C_2 - C_1)}{2 \cdot b \cdot (a_2 - a_1)} \quad (4.4)$$

avec
$$P_{moy} = \frac{P_1 + P_2}{2} \quad (4.5)$$

où P_1 (N) est la force maximale atteinte avant le saut de fissure, P_2 (N) la force minimale atteinte à l'arrêt du saut, et d le déplacement associé (Figure 4.16). Les longueurs de fissure avant (a_1) et après (a_2) la propagation instable sont déterminées par la calibration de complaisance établie.

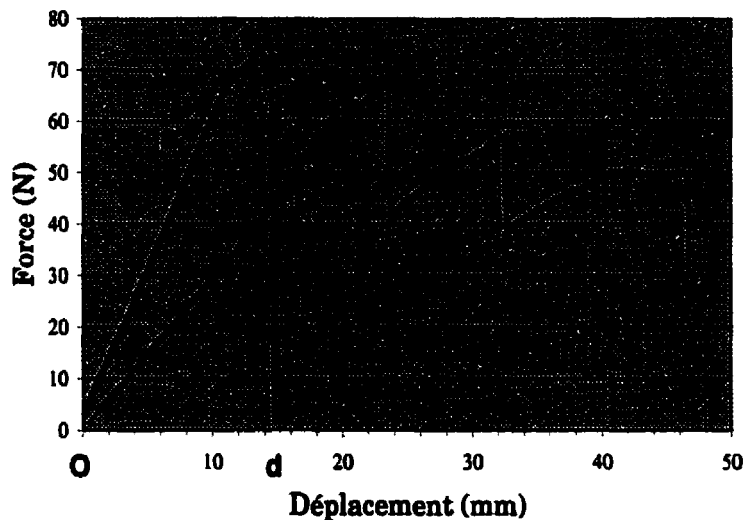


Figure 4.16. Détermination de G_{IC} pour une propagation instable, à déplacement imposé

La deuxième méthode utilisée est une méthode graphique (Broek, 1986). À partir de la définition première de G , l'approximation de l'énergie de déformation élastique totale U par l'aire sous la courbe force-déplacement (OP_1P_2) permet de calculer G_{IC} pour un saut de propagation (Figure 4.16).

$$\left(G = -\frac{1}{b} \frac{dU}{da}\right)_{\text{à déplacement constant}} \Rightarrow G_{IC} = \frac{\text{Aire}(OP_1P_2)}{b \cdot (a_2 - a_1)} \quad (4.6)$$

La détermination des longueurs de fissure se fait par une mesure directe sur les surfaces de rupture des éprouvettes testées. Pour le 200RN à -40°C , des marques d'arrêt de fissure marquant la fin des sauts de propagation sont clairement visibles sur la surface de rupture (Figure 4.17), ce qui permet de mesurer les longueurs de fissure avant et après chaque saut de propagation observé. Les sauts étant moins importants dans le cas du 163RN à -40°C , il s'avère plus difficile de les observer à l'oeil nu. Une observation des surfaces de rupture au microscope électronique est alors nécessaire.

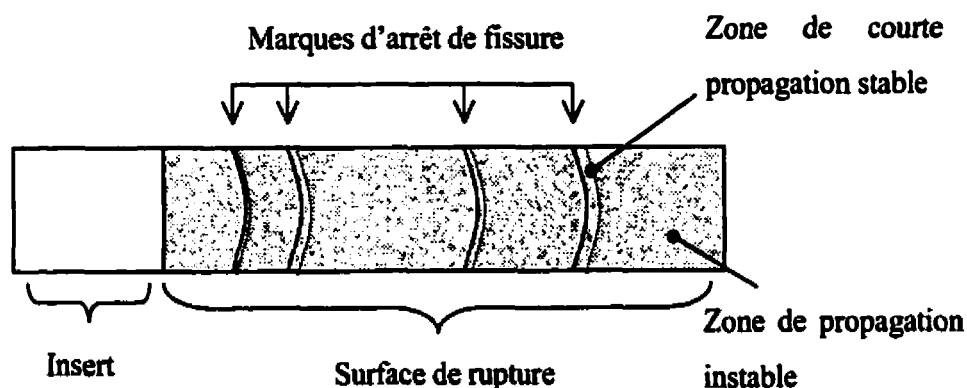


Figure 4.17. Schéma de la surface de rupture avec les marques d'arrêts de fissure

Le Tableau 4.9 présente les valeurs de G_{IC} obtenues par les deux méthodes pour le 200RN et le 163RN à -40°C . Ces valeurs correspondent à des moyennes de mesures faites sur différents sauts de fissure. Les deux méthodes utilisées montrent des résultats équivalents.

Tableau 4.9. Valeurs de G_{IC} en propagation instable

Condition		G_{IC} (J/m ²)	
		Méthode graphique	Méthode de la complaisance
200RN	-40°C	1350 ± 180	1399 ± 177
163RN	-40°C	950 ± 86	802 ± 108

4.4. Fractographie

Un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL 840 est utilisé pour l'observation et l'analyse des surfaces de rupture préalablement revêtues d'un dépôt d'or-palladium.

4.4.1. Fiber-bridging

Toutes les conditions testées présentent du *fiber-bridging* en plus ou moins grande proportion. L'évaluation quantitative du *fiber-bridging* à partir de l'observation des surfaces de rupture est difficile. Comme nous l'avons déjà vu dans la Partie 2.2.3.1, le *fiber-bridging* est un phénomène complexe faisant intervenir à la fois les mécanismes de déformation de la matrice et des fibres. Certains auteurs (Hine et al., 1989, Russell, 1987) ont estimé l'effet du *fiber-bridging* par le nombre de fibres coupées observées en surface. Russell (1987) montre, cependant, que cette méthode ne convient pas car elle ne prend pas en compte le déchaussement des fibres dû à la déformation de la matrice. Il serait en fait plus juste de compter la longueur moyenne des fibres étirées avant rupture (Crick et al., 1987). De nos observations, nous avons pu constater que certaines fibres s'étirent longuement avant de se briser et se retrouvent très au-dessus de la surface. Dans ce cas, les bouts de fibres cassées ne sont plus observables au microscope, et toute quantification du *fiber-bridging* est alors rendue difficile.

4.4.2. Effet du taux de refroidissement

La surface de rupture du 200RN à 23°C présente principalement des fibres sur toute leur longueur. Un comptage des fibres visibles en surface a été réalisé à partir d'observations au MEB. Dans la région d'initiation de fissure, la surface est recouverte à presque 100% de fibres (Figure 4.18). En propagation, on observe davantage de régions riches en matrice entre les fibres, mais les fibres recouvrent encore plus de 60% de la surface (Figure 4.19). Il faut noter que, bien que les fibres apparaissent dénudées sur la surface, une fine couche de matrice les recouvre encore (Figure 4.20). La propagation de fissure a donc lieu à l'interface fibres-matrice, mais dans la matrice.

En ce qui concerne la matrice, son étirement ductile est très visible le long des fibres, tel qu'en témoigne la présence de ligaments déchirés (Figure 4.19). Entre les fibres, on observe des cupules de quelques dizaines de microns de diamètre dans la matrice (Figure 4.21) ainsi que, par endroit, des joints intersphérulitiques (Figure 4.22). La propagation de fissure dans la matrice semble se faire au travers des sphérulites, donc de manière transsphérulitique. Rappelons que le processus de rupture commence tout d'abord par une déformation homogène en avant du fond de fissure causant en mode I de l'étirement et de la cavitation dans la zone plastique. Il se poursuit par la coalescence des vides formés menant à la rupture finale. Dans notre cas, la forme symétrique des cupules observées dans la matrice montre que leur formation a eu lieu en avant du fond de fissure. Lors du passage de la fissure, l'étape finale du déchirement est visible par un étirement plus important de la matrice autour des cupules et le long des fibres (ligaments étirés, Figure 4.21), résultant d'un effet de *matrice bridging* en mode I (Bureau et al., 2000). C'est généralement autour des cupules les plus grosses, ayant une taille semblable à celle des sphérulites, que l'étirement le plus important est localisé. Ceci montre que la coalescence des cavitations formées par l'étirement de la matrice se fait à l'intérieur des sphérulites en avant du fond de fissure, et que la rupture finale dans la matrice a lieu au niveau des joints intersphérulitiques (Figure 4.22).

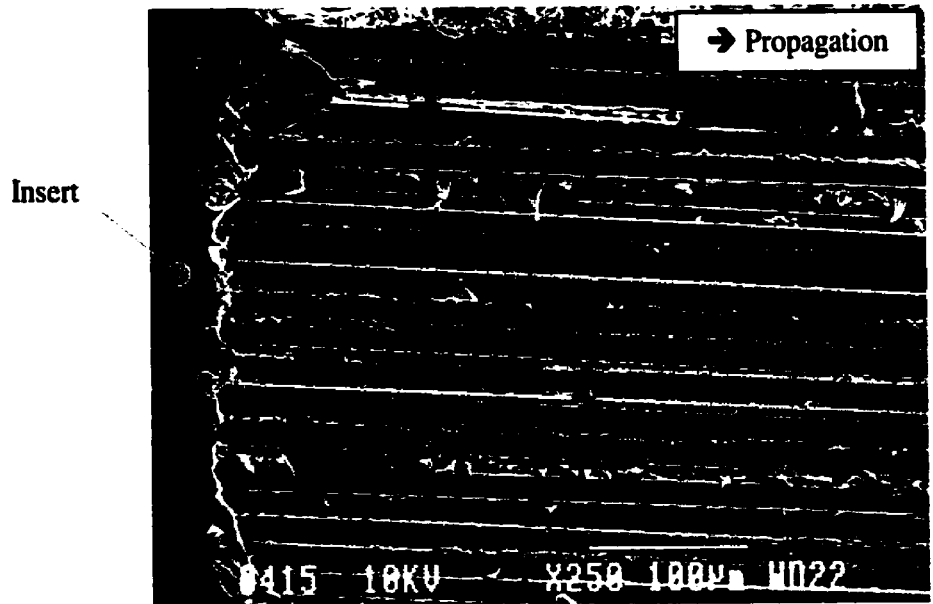


Figure 4.18. Région d'initiation dans le 200RN

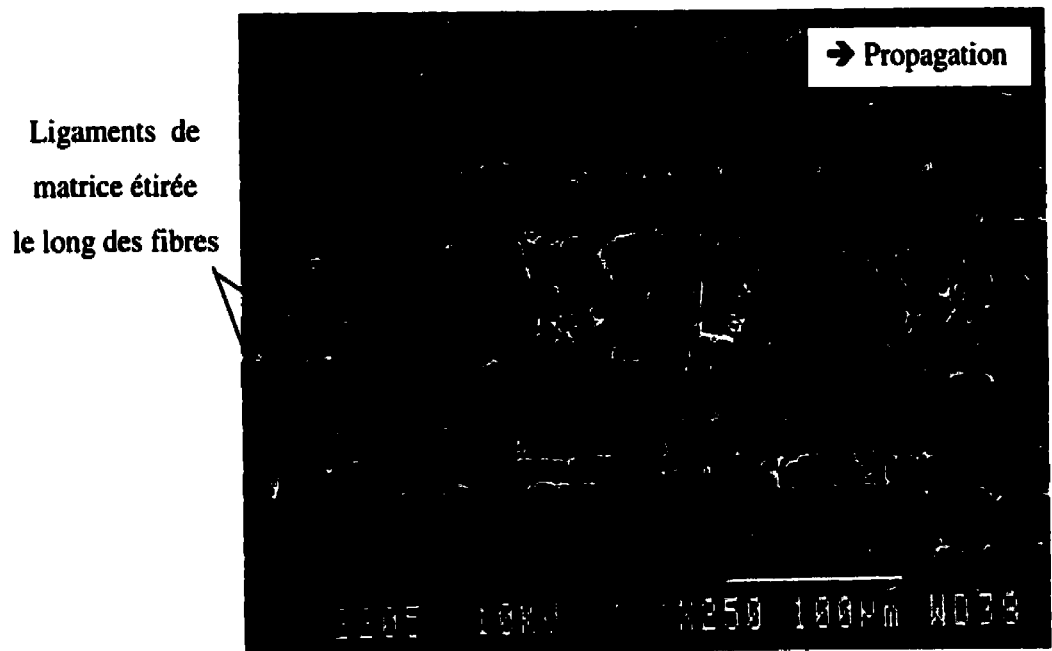


Figure 4.19. Région en propagation dans le 200RN



Figure 4.20. Fibre de verre recouverte de matrice (200RN)

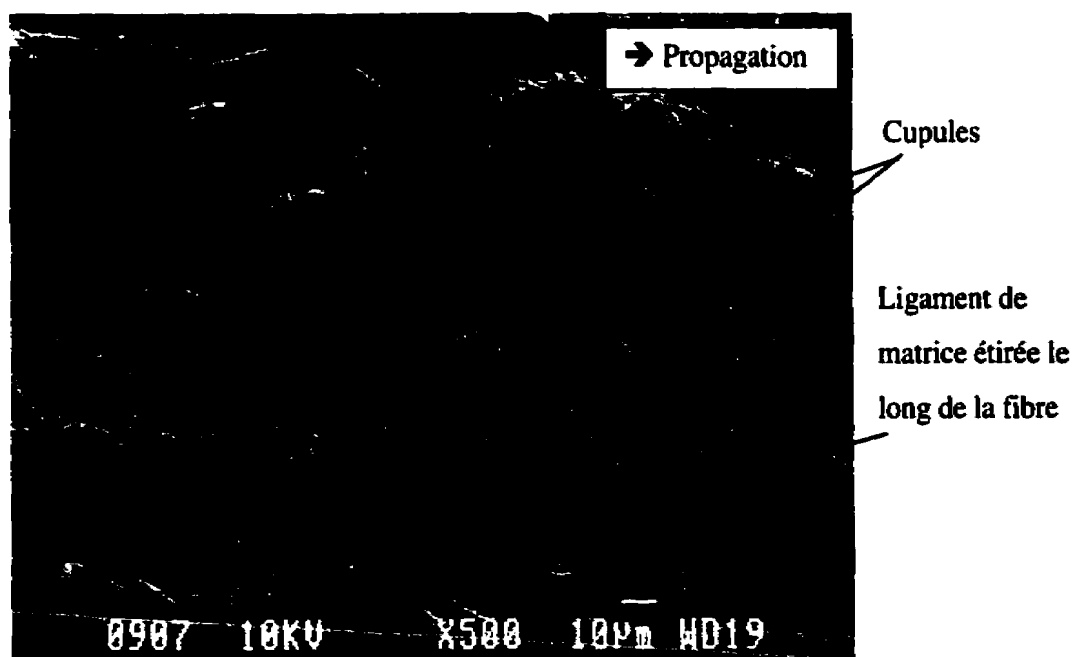


Figure 4.21. Propagation transphérolitique dans la matrice du 200RN

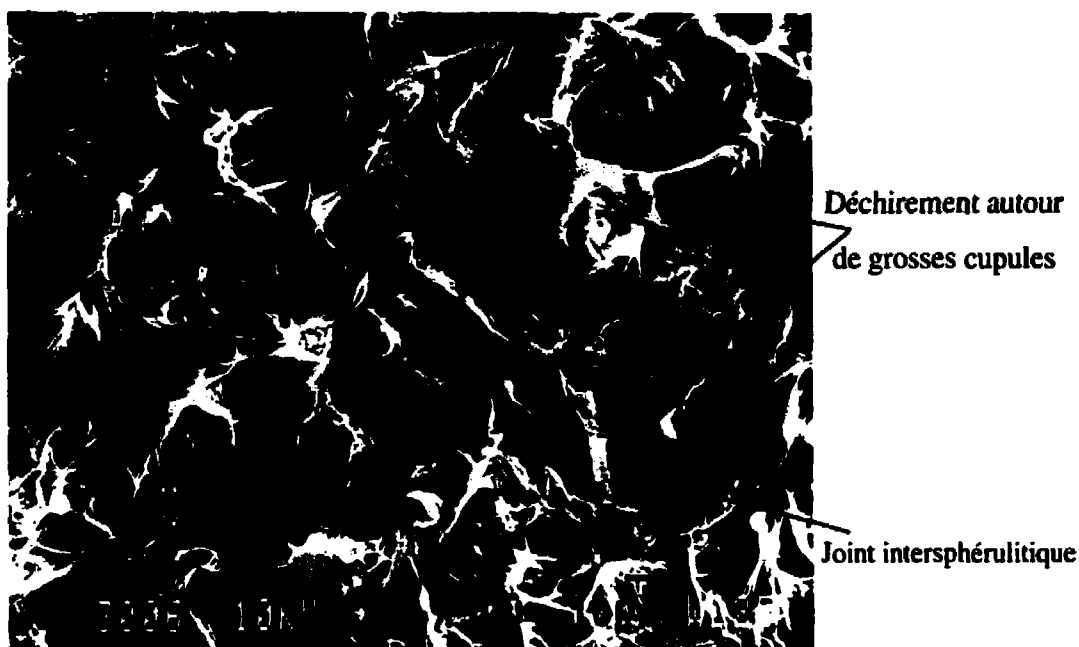


Figure 4.22. Cupules dans la matrice du 200RN

L'échantillon 200RL présente à 23°C une surface de rupture beaucoup moins riche en fibres. À l'initiation, la surface ne montre aucune fibre visible (Figure 4.23). Le début de propagation de fissure a donc lieu uniquement dans la matrice. Il a été vérifié que ceci n'était pas dû à un effet de poche de résine présente en avant de l'insert (Partie 2.2.1.1). Des coupes transverses réalisées sur des échantillons 200RN et 200RL moulés avec insert ne montrent aucune différence. Rappelons que la distribution des fibres est semblable dans le 200RN et le 200RL (Partie 4.1.3). À 200°C, l'état fondu de la matrice permet aux fibres de se répartir uniformément même lorsqu'un insert est présent.

Au cours de la propagation, les fibres deviennent plus visibles, mais sont présentes sur moins de 40% de la surface observée (Figure 4.24). De plus, elles apparaissent souvent recouvertes d'une importante quantité de matrice sous la forme de sphérulites entières accrochées. Ces observations montrent que la fissure se propage préférentiellement dans la matrice, bien qu'il arrive qu'elle suive parfois l'interface fibres-matrice.

L'aspect de la matrice dans le 200RL constitue la différence majeure avec le 200RN. La Figure 4.25 montre les sphérulites intactes et entières sur la surface de rupture indiquant une propagation intersphérulitique. Aux endroits où les sphérulites sont encore jointes entre elles, des molécules liantes (*tie molecules*) sont visibles dans les espacements intersphérulitiques. La Figure 4.26 montre la largeur des joints intersphérulitiques observables dans le 200RL avec l'étirement des molécules liantes constituant la partie amorphe.

L'étirement de la phase amorphe est également visible sur les faces des sphérulites. Une observation fine montre que le déchirement se présente soit ponctuellement, soit sous forme de lamelles étirées dans la même direction (Figure 4.27). Ces différents aspects de l'étirement de la matrice sur les faces des sphérulites sont probablement dus à la manière dont les molécules liantes présentes entre les sphérulites s'étirent et se rompent en mode I. On peut penser que l'orientation des molécules liantes par rapport à la sollicitation principale en mode I joue un rôle important. L'étirement ponctuel résulterait de la rupture des molécules liantes sollicitées en tension, et l'étirement en lamelles serait dû à un effet de cisaillement supplémentaire des molécules.

La Figure 4.28 montre que l'étirement de la matrice est plus marqué sur les faces des sphérulites orientées à 0° du plan de fissuration que sur les faces orientées à 45° ou 90° . Dans la région intersphérulitique entre deux faces de sphérulites orientées dans le plan de fissuration, la phase amorphe est directement sollicitée en mode I, ce qui provoque un étirement plus important sur les faces concernées. Sur les faces orientées à 45° ou 90° du plan de fissuration, la phase amorphe de la région intersphérulitique subit du cisaillement, donnant un aspect plus lisse sans déchirement visible de la matrice.

Par endroit, des cupules sont visibles sur les faces des sphérulites orientées à 0° , perpendiculairement à l'application de la charge (Figure 4.29). Nous avons retrouvé le même genre de cupules sur les observations de Hornbogen et Friedrich (1980) concernant

la rupture de polypropylènes de différentes masses molaires. Ces auteurs montrent que, pour une masse molaire élevée, on observe beaucoup de déchirement entre les sphérulites alors que, pour une basse masse molaire, le déchirement est limité. L'augmentation de la masse molaire augmente la probabilité d'enchevêtrement de chaînes dans la partie amorphe, ainsi que la densité de molécules liantes aussi bien au niveau intrasphérulitique (entre les lamelles cristallines) qu'au niveau intersphérulitique (entre les sphérulites) (Karger-Kocsis, 1995). La meilleure connection des joints intersphérulitiques dans le cas d'une masse molaire plus élevée explique donc la rupture plus ductile observée entre les sphérulites. Dans notre cas, l'effet d'un refroidissement lent s'apparente à celui d'une basse masse molaire, causant une densité plus faible de molécules liantes entre les sphérulites. Ceci est d'ailleurs visible sur la Figure 4.26 où l'on peut voir l'espacement marqué d'environ 1 micron entre les molécules liantes. La faible densité de molécules liantes dans le 200RL contribue à la rupture précoce en avant du fond de fissure des régions intersphérulitiques les plus sollicitées en mode I. Ceci donne lieu à la formation de vide dans la zone plastique et, après le passage de la fissure, à de larges cupules visibles sur les faces des sphérulites orientées à 0° dans le plan de fissuration (Figure 4.29). Comme dans le cas d'une basse masse molaire, le déchirement autour de ces cupules est limité.

Insert



Figure 4.23. Région d'initiation dans le 200RL

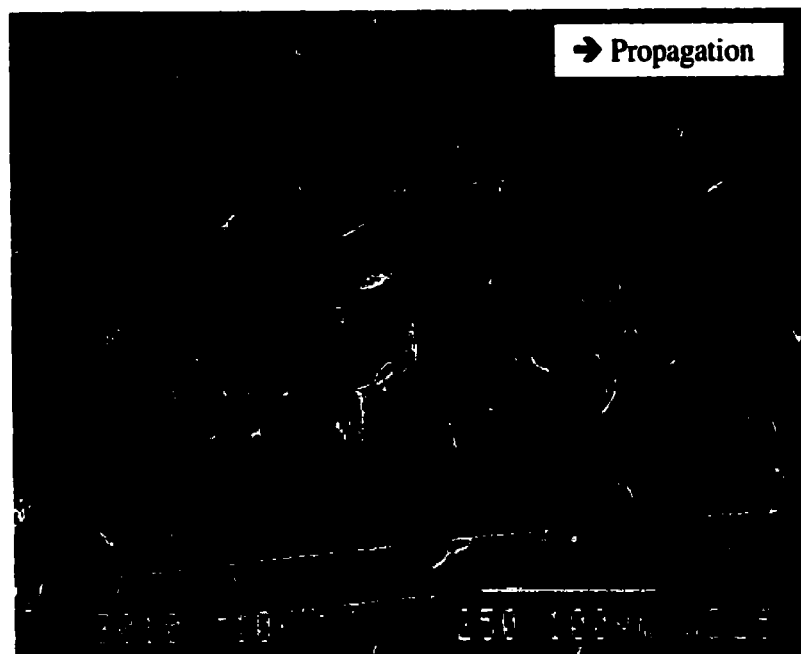


Figure 4.24. Région en propagation dans le 200RL

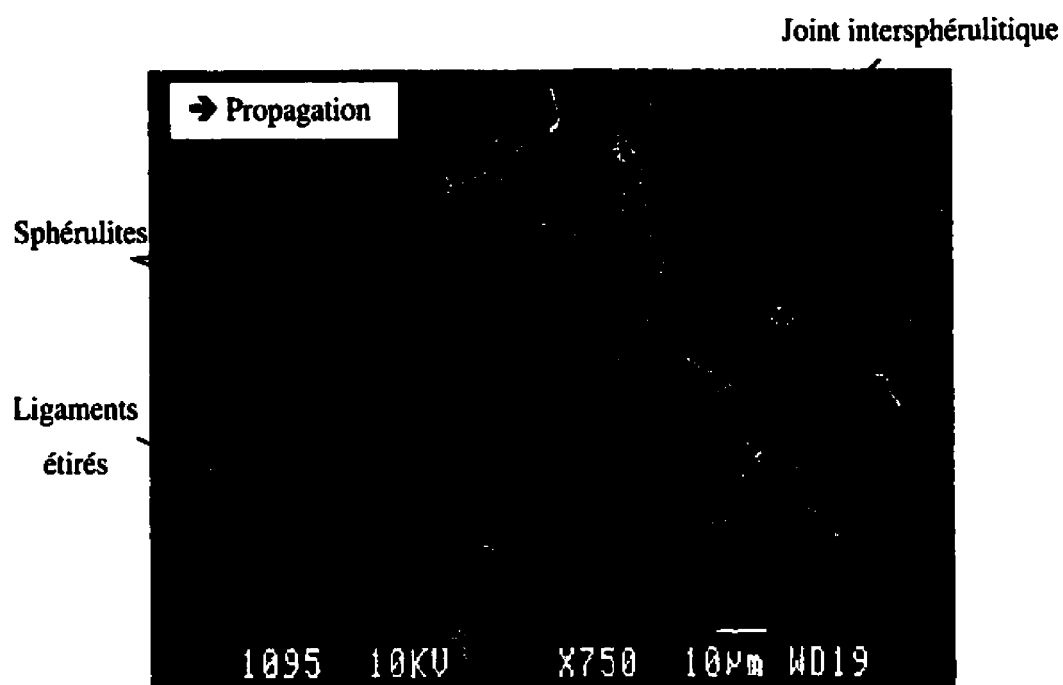


Figure 4.25. Sphérulites dans la matrice du 200RL

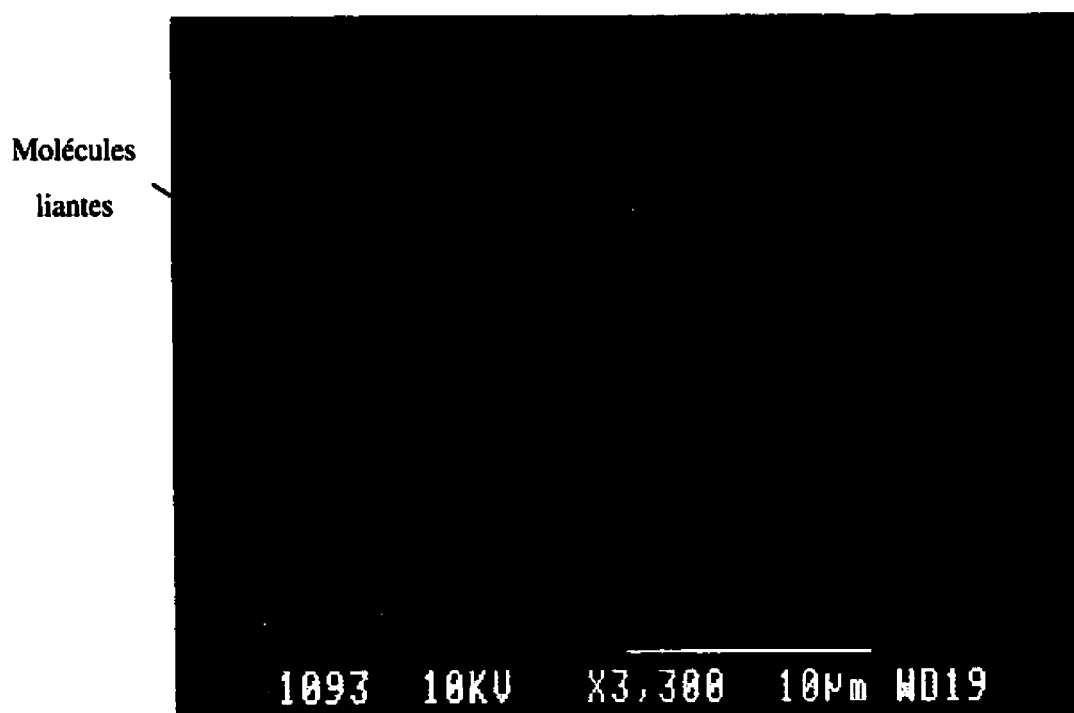


Figure 4.26. Joint intersphérulitique dans le 200RL

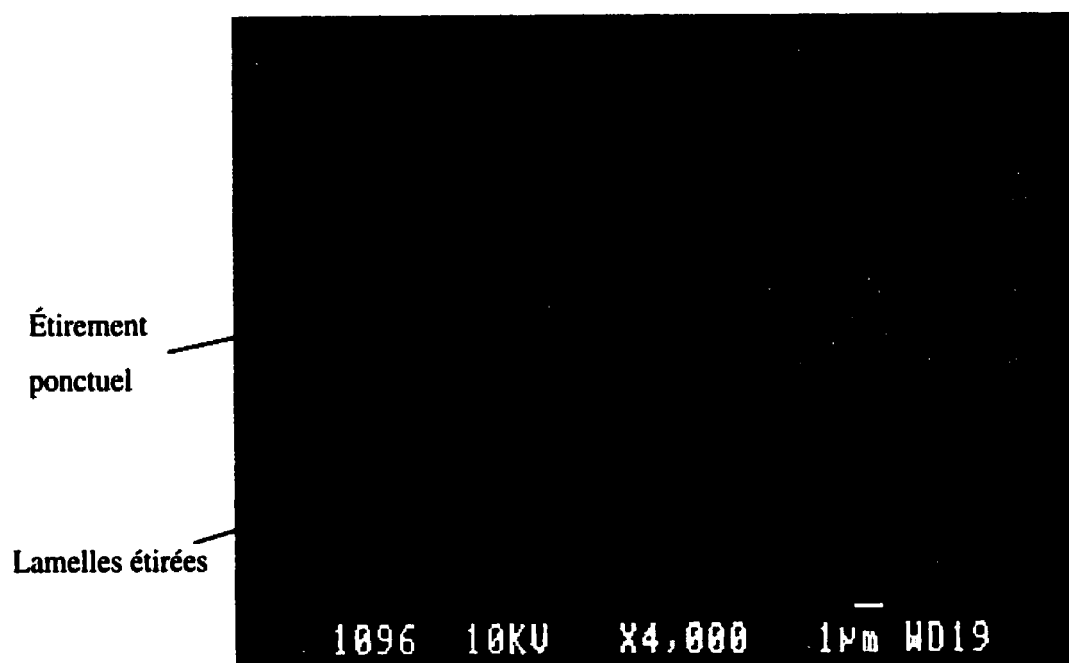


Figure 4.27. Étirement de la matrice sur les faces des sphérulites (200RL)

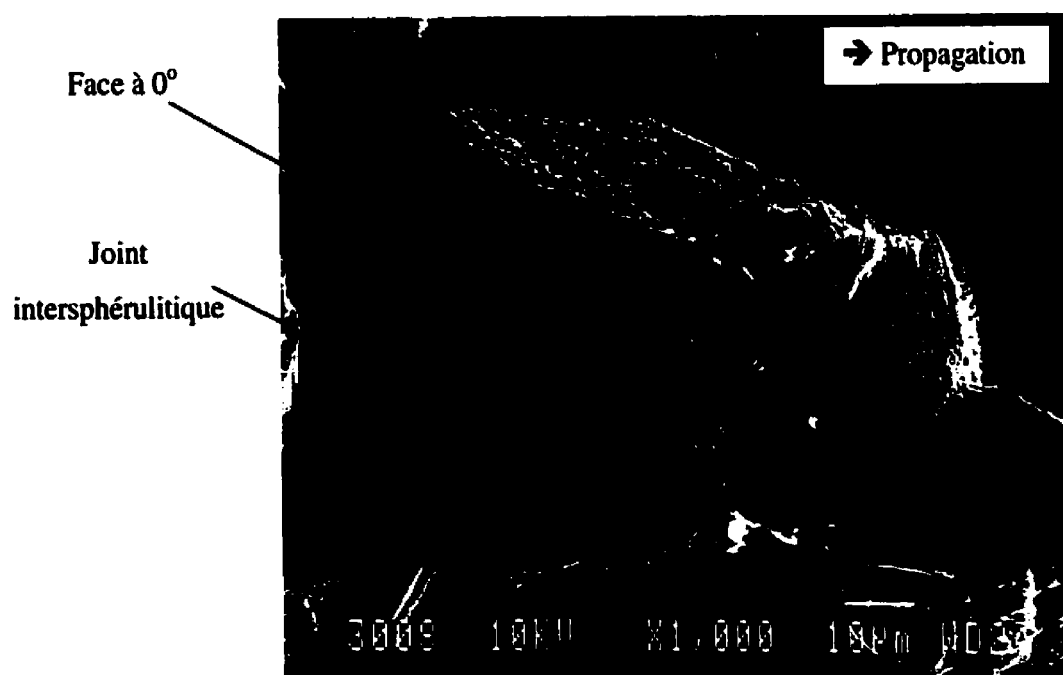


Figure 4.28. Sphérulite intacte (200RL)

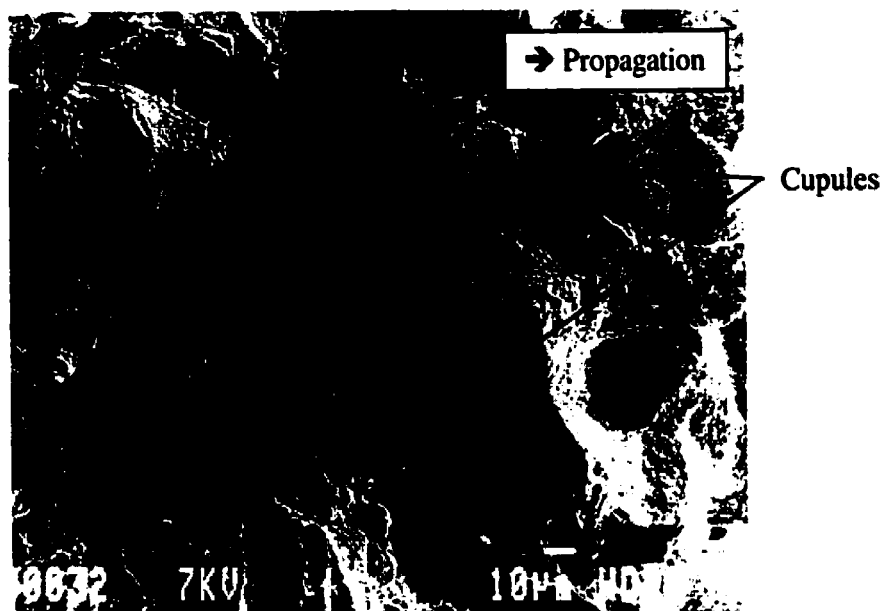


Figure 4.29. Cupules sur les faces des sphérulites orientées à 0° , dans le plan de fissuration

4.4.3. Effet de la température de moulage

Le 163RN à 23°C présente une surface de rupture avec beaucoup de fibres visibles, occupant, en moyenne, plus de 60% de la surface en initiation comme en propagation. Des régions étendues de matrice, pouvant atteindre plusieurs centaines de microns de largeur, alternent avec des régions riches en fibres à 100%. La Figure 4.30 montre une région en initiation très dense en fibres et la Figure 4.31, une région en propagation avec des zones plus étendues de matrice. Comme dans le 200RN, la propagation de fissure à l'interface fibres-matrice a lieu dans la matrice. Les traces d'adhésion aux fibres sont visibles par la présence d'une fine couche de matrice.

À plusieurs endroits, en initiation comme en propagation, les fibres sont recouvertes d'une nappe étendue de matrice (Figure 4.32). La propagation de fissure semble se faire dans la matrice sur différents plans, et se poursuit par la suite à l'interface fibres-matrice. Jar et al. (1992) montrent que, dans les composites où la fissure se propage à l'interface fibres-matrice, la présence d'une région riche en matrice dans le plan de fissuration amène la fissure à traverser la région riche en matrice pour rejoindre l'une ou l'autre des interfaces avec les fibres (Figure 4.33). Dans notre cas, la présence de régions riches en matrice dans le plan de fissuration s'explique par la mauvaise distribution des fibres dans le 163RN.

La propagation dans la matrice se fait de manière transphérulitique. De très petites cupules de l'ordre de quelques microns sont observables, mais l'étirement reste très limité. Il est plus marqué par endroits à l'interface fibres-matrice, comme en témoigne la présence de ligament déchirés (Figure 4.34).

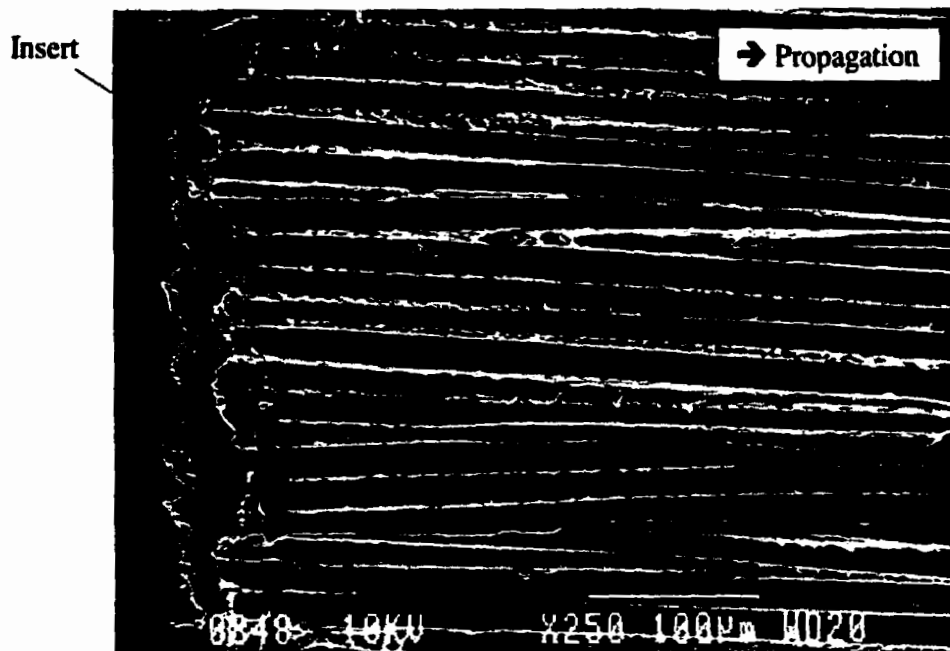


Figure 4.30. Région d'initiation dans le 163RN

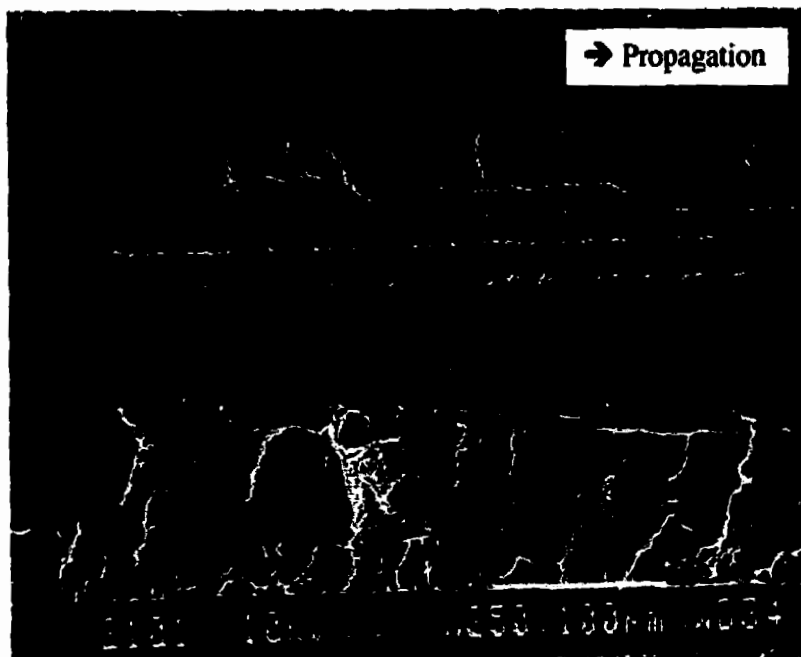
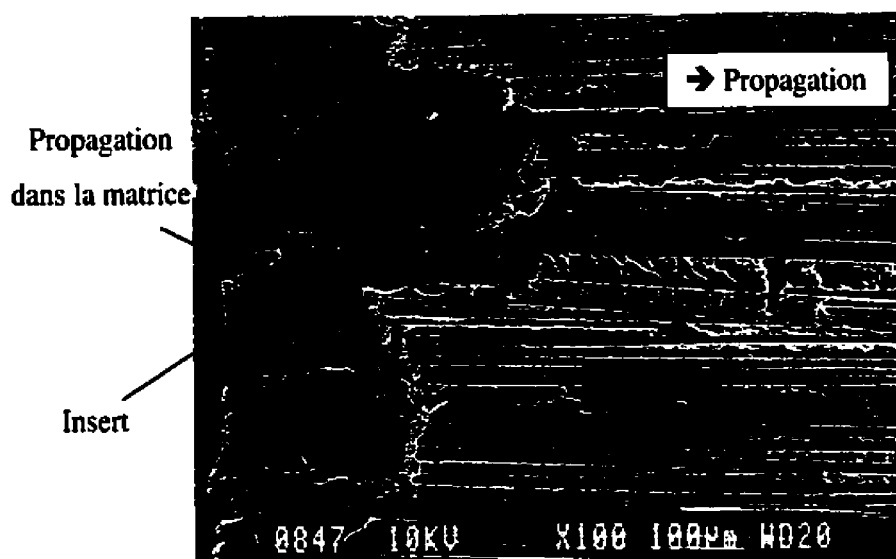
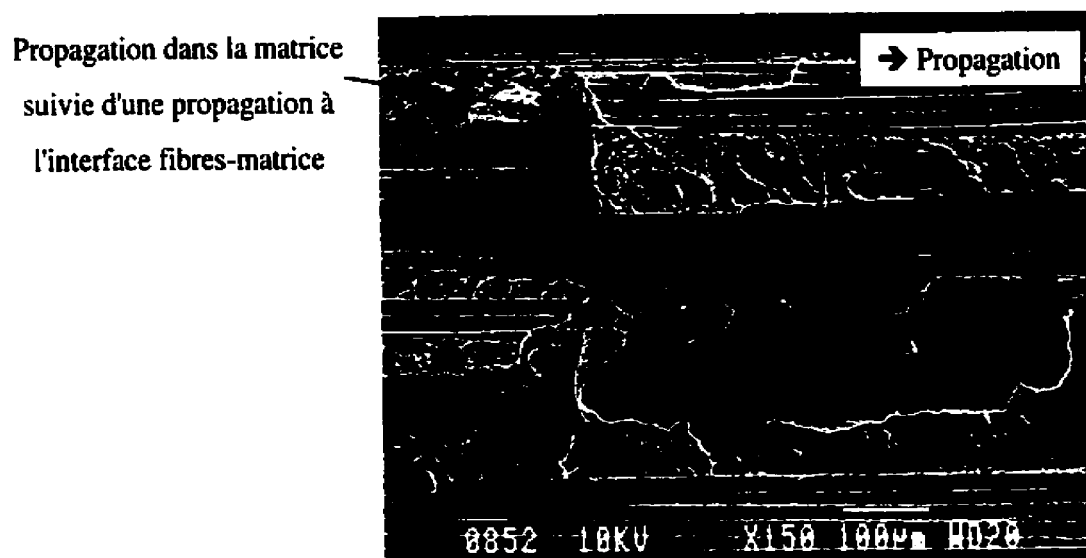


Figure 4.31. Région en propagation dans le 163RN



a) À l'initiation



b) En propagation

Figure 4.32. Nappe de matrice recouvrant les fibres dans le 163RN

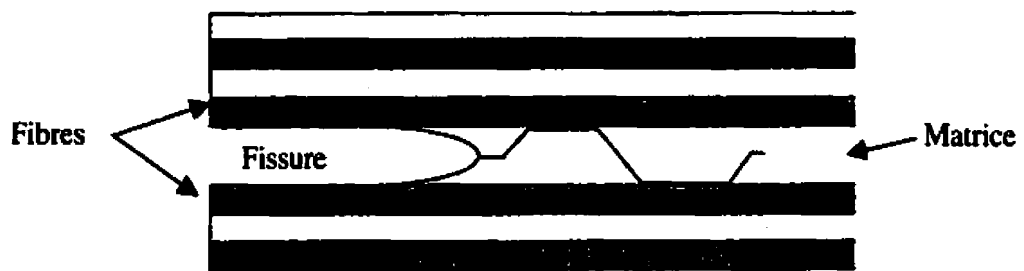


Figure 4.33. Schéma de propagation de Jar et al. (1992)

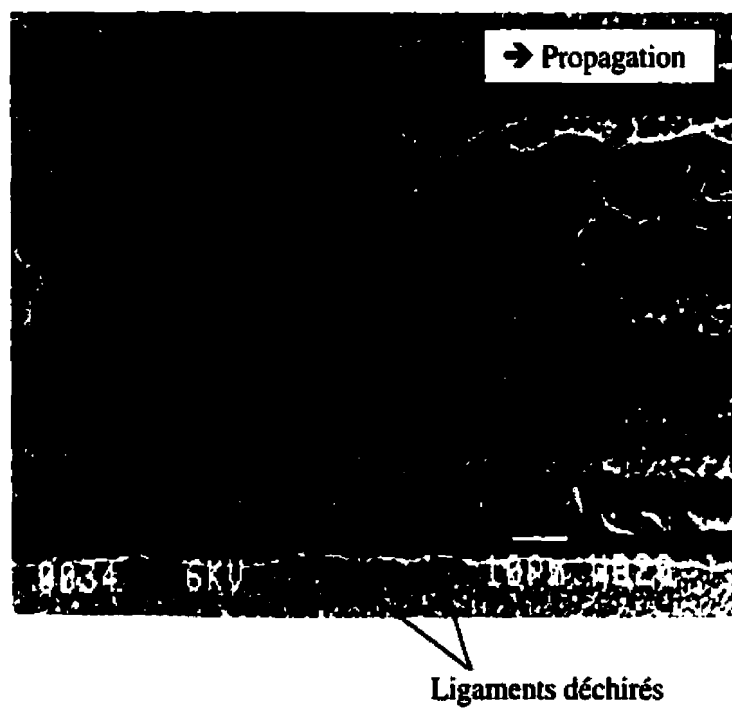


Figure 4.34. Déchirement dans la matrice du 163RN

4.4.4. Effet de la température d'essai

Les surfaces de rupture du 200RN et du 163RN produites à -40°C montrent une alternance de propagation stable et de propagation instable tel que la Figure 4.17 le schématise. À basse température, l'énergie de déformation élastique emmagasinée au moment de l'initiation, permet à la fissure de se propager seule sans énergie supplémentaire de la part de la sollicitation extérieure. La fissure se propage alors très rapidement de manière instable. Les régions de propagation instable sont présentes sur la majeure partie de la surface de rupture et se caractérisent par l'absence de ligaments de matrice étirée à l'échelle observée. La Figure 4.35 montre cet aspect non étiré de la matrice dans les régions de propagation instable pour le 200RN et le 163RN. L'absence d'étirement en propagation instable s'explique par la haute vitesse de propagation ayant lieu à déplacement constant, ne permettant pas à la matrice de se déformer (Partie 2.3.4.3).

Après chaque arrêt de propagation instable, la fissure se réinitie sous l'effet de la sollicitation extérieure. La propagation est dans ce cas stable, c'est-à-dire que l'étirement et la rupture se font au fur et à mesure de l'ouverture de l'entaille soumise au déplacement imposé. Ceci est également le cas à l'initiation au début de l'essai. Les régions de propagation stable sont courtes et s'étendent sur moins de 1 mm. Elles sont caractérisées par un étirement visible de la matrice, qui peut être comparé à celui de la matrice à 23°C . La Figure 4.36 montre l'effet de la température sur le déchirement ductile de la matrice pour le 163RN et le 200RN. Dans les deux cas, les cupules dans la matrice présentent moins d'étirement à -40°C qu'à 23°C . La ductilité réduite de la matrice à basse température est due à l'état vitreux de la partie amorphe en dessous de la transition vitreuse du PP.

Les transitions propagation stable/propagation instable sont clairement visibles par le changement d'état de la matrice (Figure 4.37). Le passage d'une propagation stable à une

propagation instable est en général moins net que celui inverse. L'arrêt de la fissure en fin de propagation instable est, en effet, plus marqué que la réinitiation de fissure au début de la propagation instable.

L'effet de la température d'essai ne semble pas affecter qualitativement le comportement en propagation du 200RL. La surface de rupture observée à -40°C présente les mêmes caractéristiques qu'à 23°C . Aucun changement soudain dans l'aspect de la matrice est noté, mis à part un déchirement général moins marqué de la matrice sur les faces des sphérulites à -40°C (Figure 4.38), attribuable à une diminution de la ductilité de la phase amorphe rendue vitreuse à -40°C , en dessous du T_g .

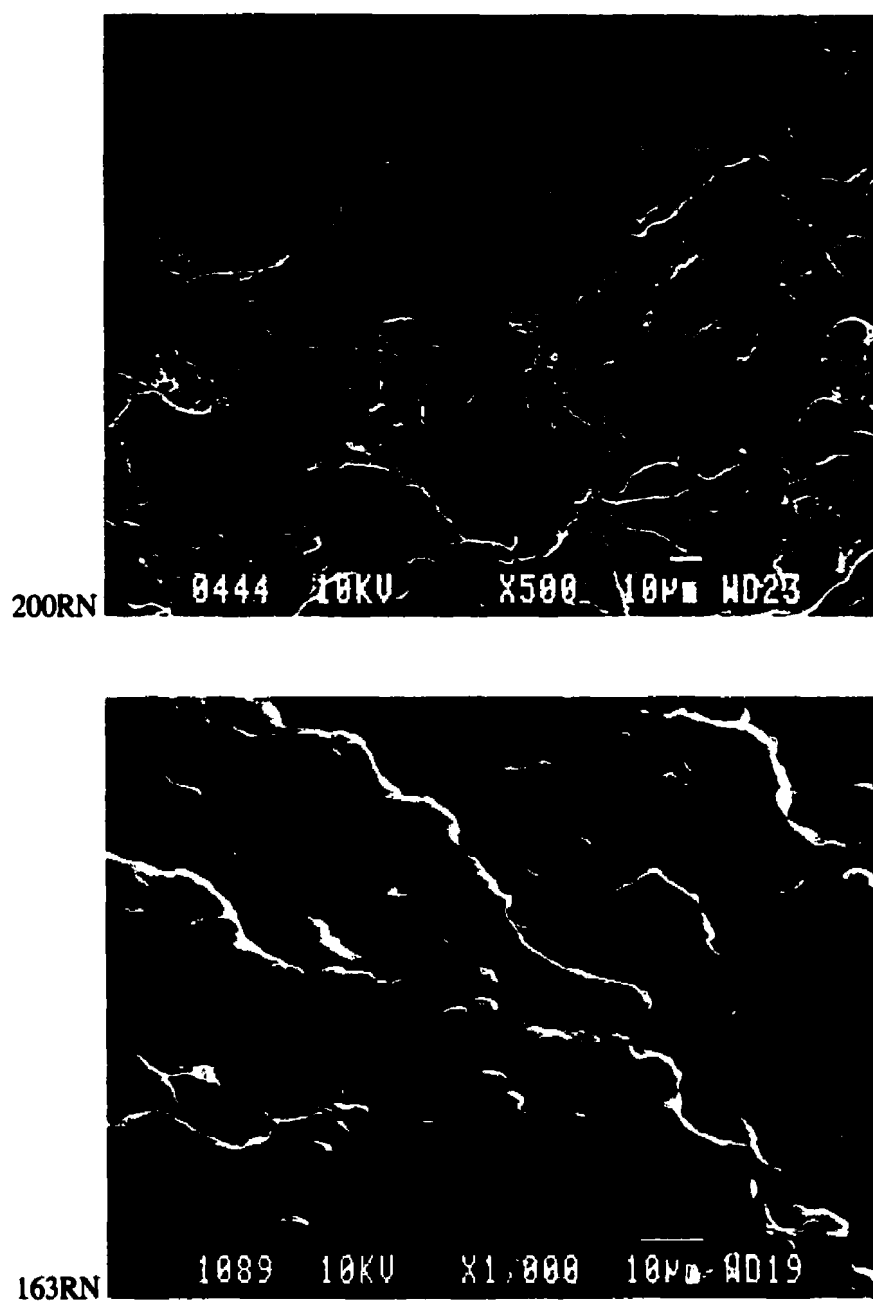
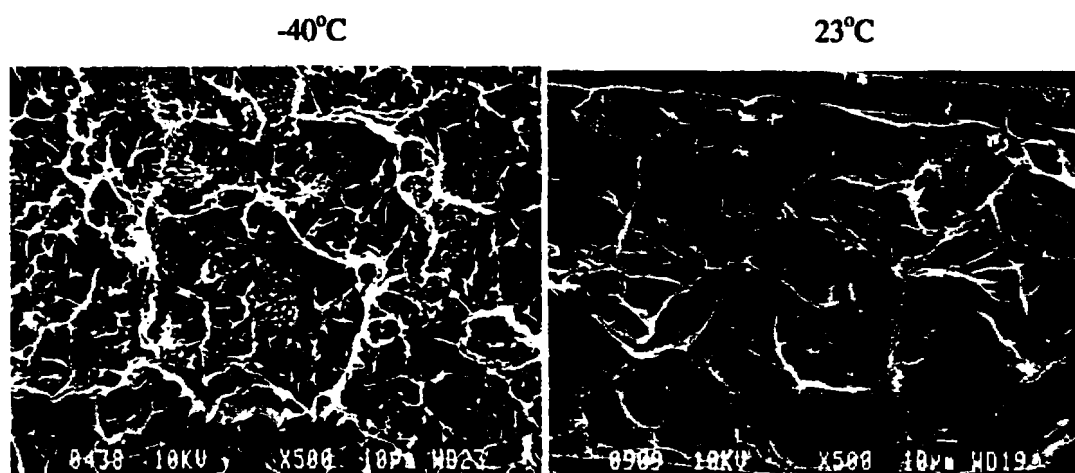
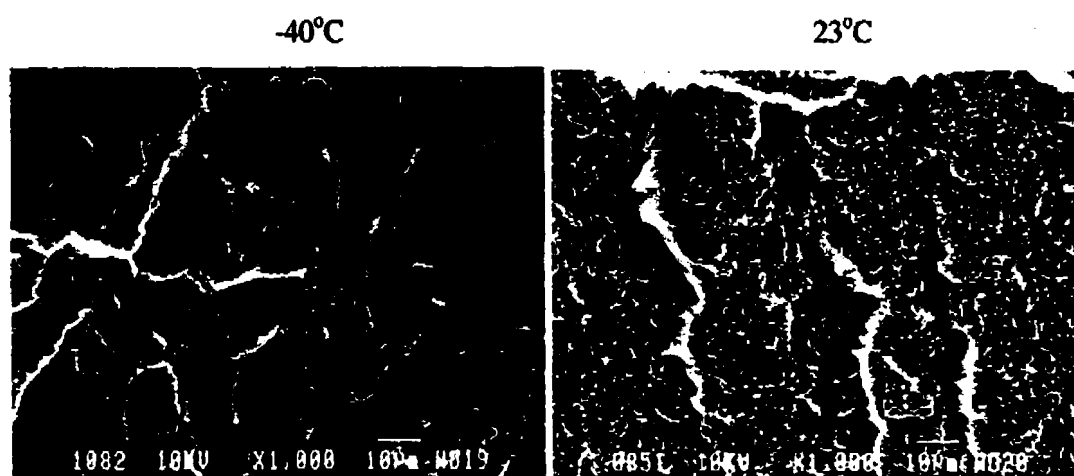


Figure 4.35. Aspect de la matrice en propagation instable à -40°C



a) 200RN



b) 163RN

Figure 4.36. Ductilité de la matrice en propagation stable à -40°C et 23°C

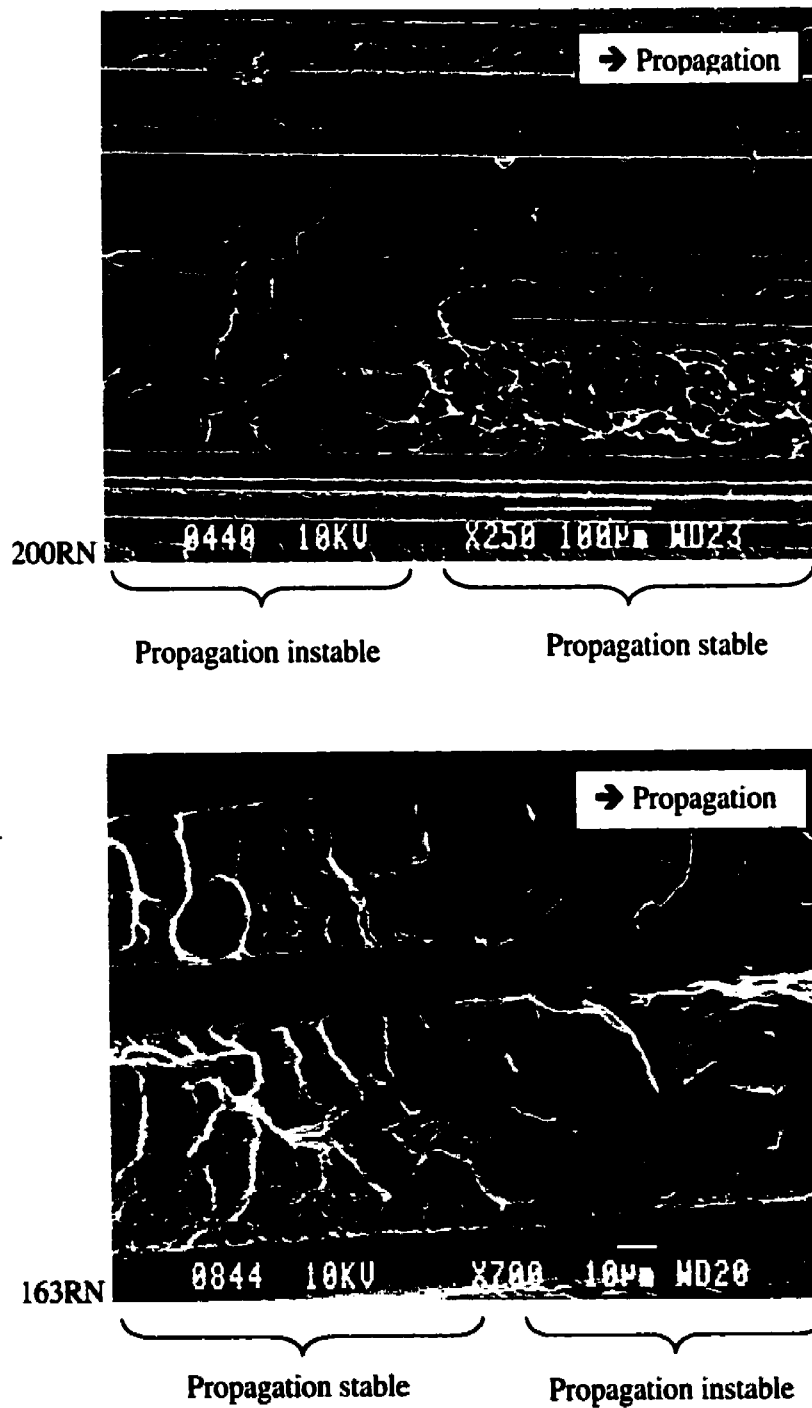


Figure 4.37. Transition propagation stable / propagation instable à -40°C

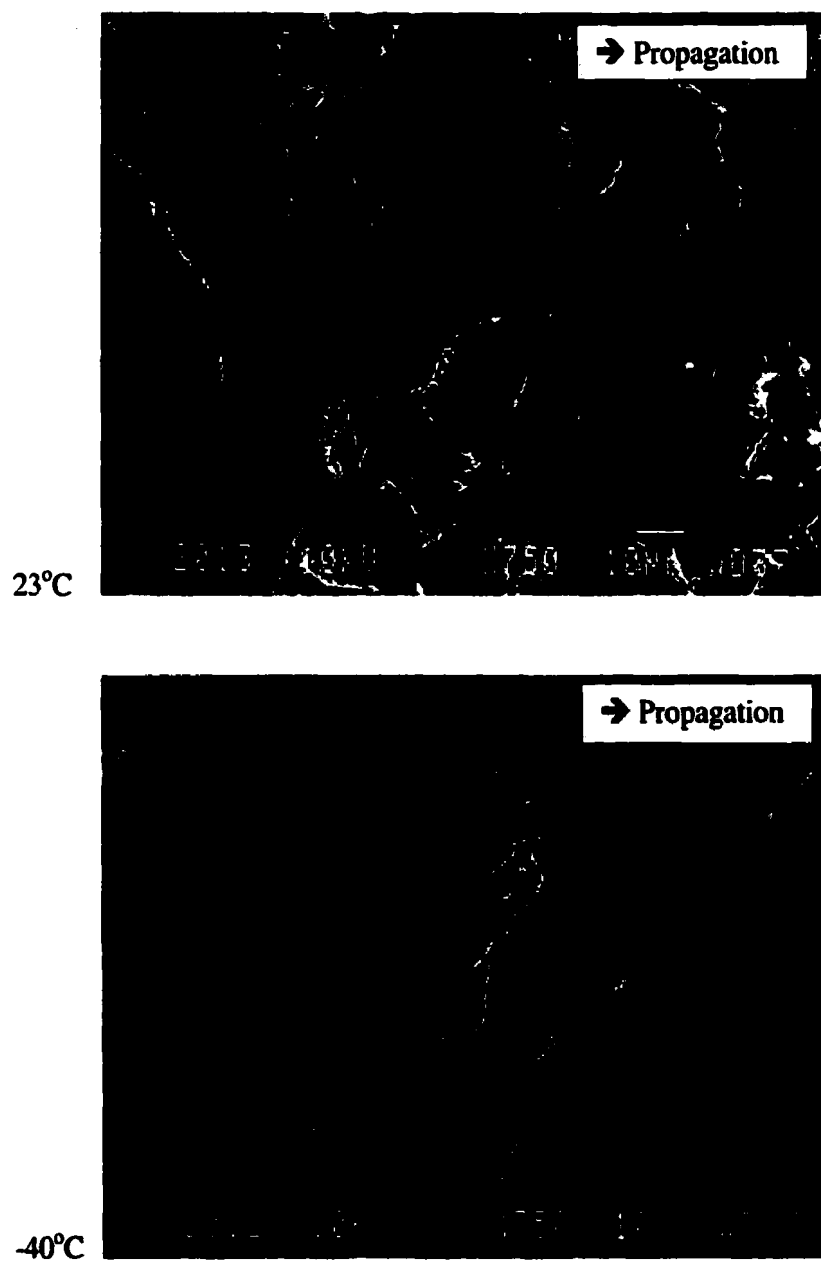


Figure 4.38. Différence de déchirement de la matrice à 23 °C et -40°C dans le 200RL.

4.4.5. Profils de rupture

L'observation des coupes transverses des surfaces de rupture permet d'avoir une vision complémentaire du processus de propagation de fissure, en révélant le profil de rupture. De plus, elle confirme les informations tirées des observations fractographiques précédentes. Comme le montre la Figure 4.39, les coupes sont faites à environ 10 mm de propagation de fissure puis polies, elles sont observées au microscope optique.

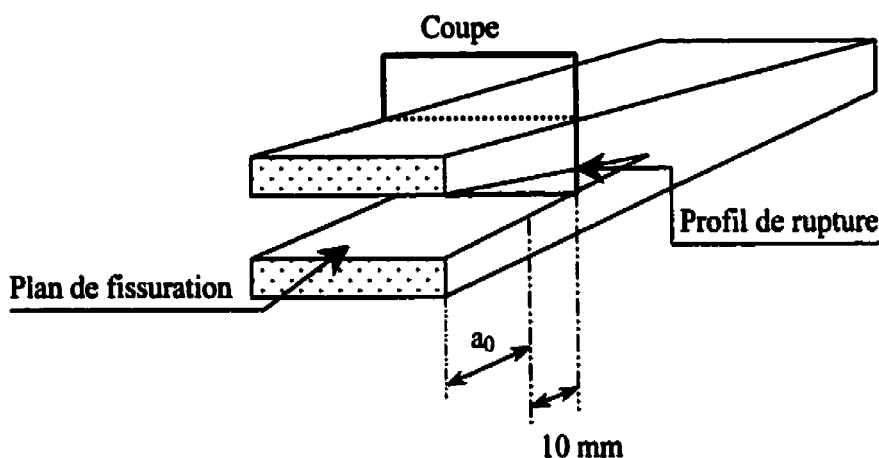


Figure 4.39. Coupes transverses des surfaces de rupture

La Figure 4.40 présente le profil de rupture du 200RN. Il est clairement mis en évidence que la fissure se propage, dans ce cas, à l'interface fibres-matrice. Le profil montre en effet que la fissure traverse des régions riches en fibres et qu'elle suit leur interface, comme en témoigne le nombre de fibres et d'empreintes de fibres présentes dans le plan de fissuration. À plus fort grossissement, on peut observer l'étirement important de la matrice autour des fibres sous forme de ligaments étirés.

Le profil de rupture du 200RL (Figure 4.41) ne montre que peu de fibres présentes en surface. La fissure se propage principalement dans la matrice. L'observation plus détaillée du profil montre que la propagation dans la matrice suit des contours polygonaux

Le profil de rupture du 200RL (Figure 4.41) ne montre que peu de fibres présentes en surface. La fissure se propage principalement dans la matrice. L'observation plus détaillée du profil montre que la propagation dans la matrice suit des contours polygonaux semblables à ceux des sphérulites. Ces observations confirment que la fissure se propage de manière intersphérulitique dans cette condition.

La Figure 4.42 montre bien que la propagation de fissure dans le 163RN a lieu à l'interface fibres-matrice. Le nombre de fibres et d'empreintes de fibres dans le plan de fissuration en témoigne. Ceci est vrai même lorsque qu'une région étendue de matrice est présente proche du plan de fissuration. Cependant, dans certaines zones, la fissure se propage dans la matrice uniquement et l'aspect du profil est lisse. La mauvaise distribution des fibres dans le 163RN est également clairement visible. Les fibres se regroupent en agglomérats dans la matrice et des régions étendues de matrice d'une centaine de microns sont visibles. À la différence du 200RN, un étirement limité de la matrice est observable à l'interface fibres-matrice, à plus fort grossissement.

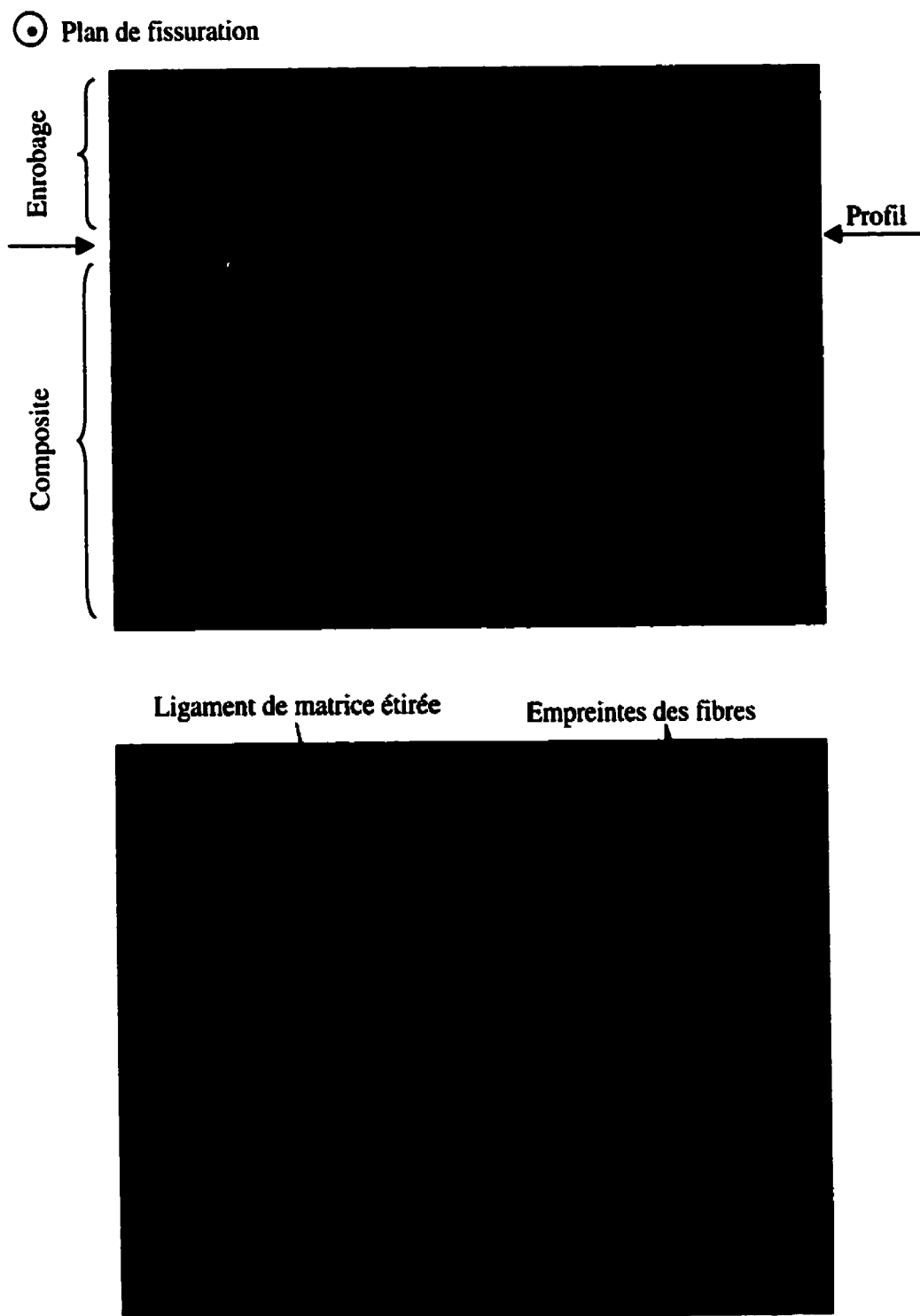


Figure 4.40. Profil de rupture du 200RN

⊙ Plan de fissuration



Contour polygonale des sphérulites



Figure 4.41. Profil de rupture du 200RL

⊙ Plan de fissuration

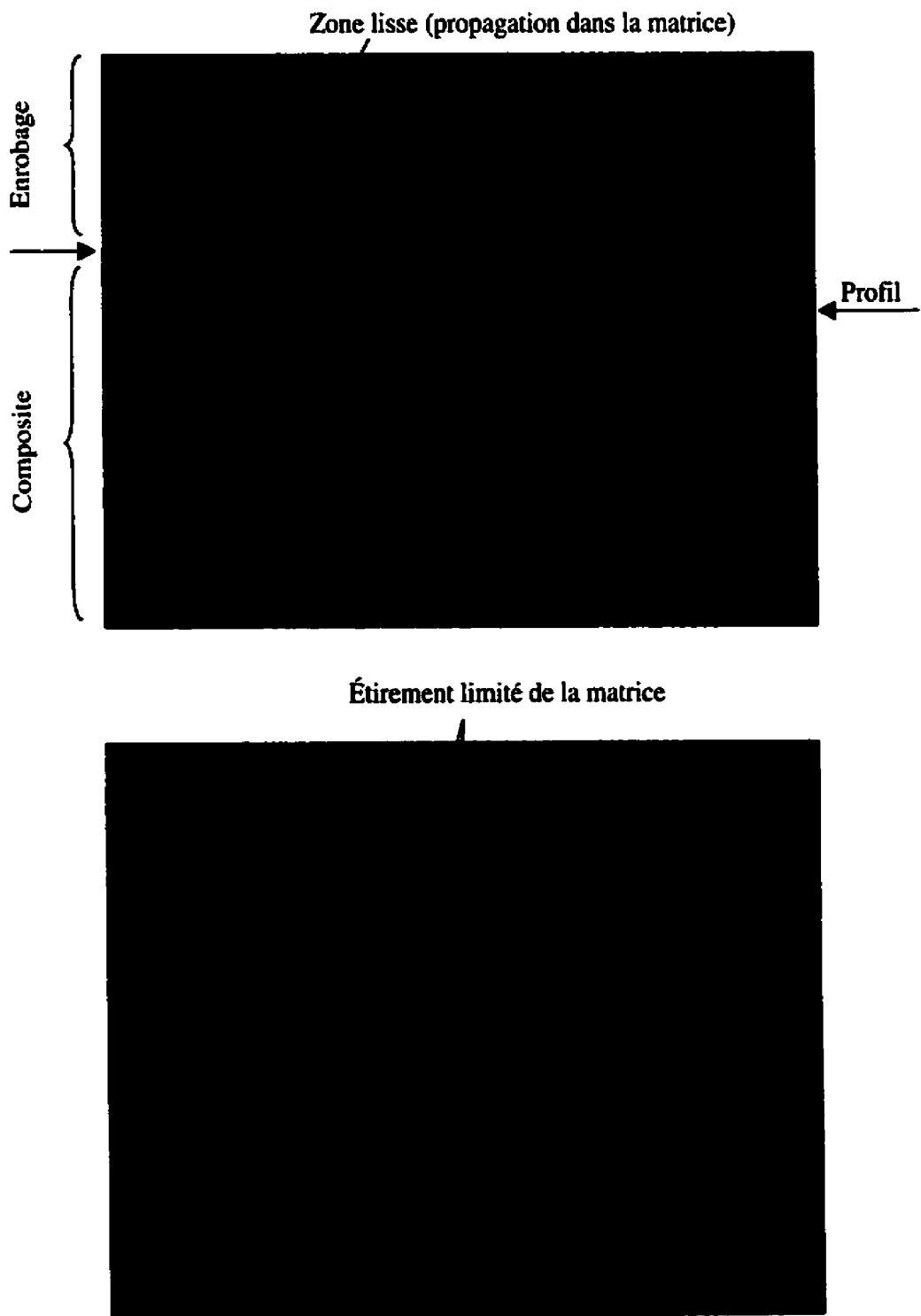


Figure 4.42. Profil de rupture du 163RN

4.5. Rupture interlaminaire en fatigue

4.5.1. Courbes de propagation de fissure

Une seule éprouvette DCB (19.95 mm x 4.25 mm x 150 mm) de la condition 200RN a été testée en fatigue, avec une longueur initiale de fissure de 45 mm. Une préfissuration est réalisée en fatigue avant l'essai. L'essai interrompu au bout de 3 mois ne présente que des résultats partiels. La Figure 4.43 montre le début de la courbe $da/dN-\Delta G_I$ obtenue pour une gamme de ΔG_I compris entre 230 et 430 J/m², et pour des vitesses de propagation allant de $3 \cdot 10^{-7}$ à $4 \cdot 10^{-6}$ mm/cycle. La valeur seuil de ΔG_I se situe autour de 200 J/m².

Pour les essais CT, 2 à 3 éprouvettes ont été testées pour chaque condition. Dans le cas du 163RN, la majorité des éprouvettes se sont brisées rapidement en début de cyclage et la courbe de fatigue n'a pu être établie. De plus, le développement important de fissures multiples ont rendu le test invalide. Néanmoins, la Figure 4.43 présente les courbes de fatigue obtenues pour les deux autres conditions 200RN et 200RL. Pour le 200RN, ΔG_I s'étend de 200 à 1000 J/m² pour des vitesses de propagation correspondantes de $5 \cdot 10^{-6}$ à 10^{-2} mm/cycle. Aux vitesses de propagation plus élevées (10^{-2} mm/cycle), la valeur de $G_{I\max}$ s'approche de la valeur de G_{IC} (1270 J/m²) en quasi-statique. Pour le 200RL, les valeurs de ΔG_I sont plus faibles, allant de 50 à 200 J/m² pour des vitesses de propagation associées de 10^{-6} à 10^{-2} mm/cycle. La valeur de $G_{I\max}$ atteinte à des vitesses de 10^{-2} mm/cycle, correspond à celle obtenue pour le G_{IC} (200 J/m²).

da/dN (mm/cycle)

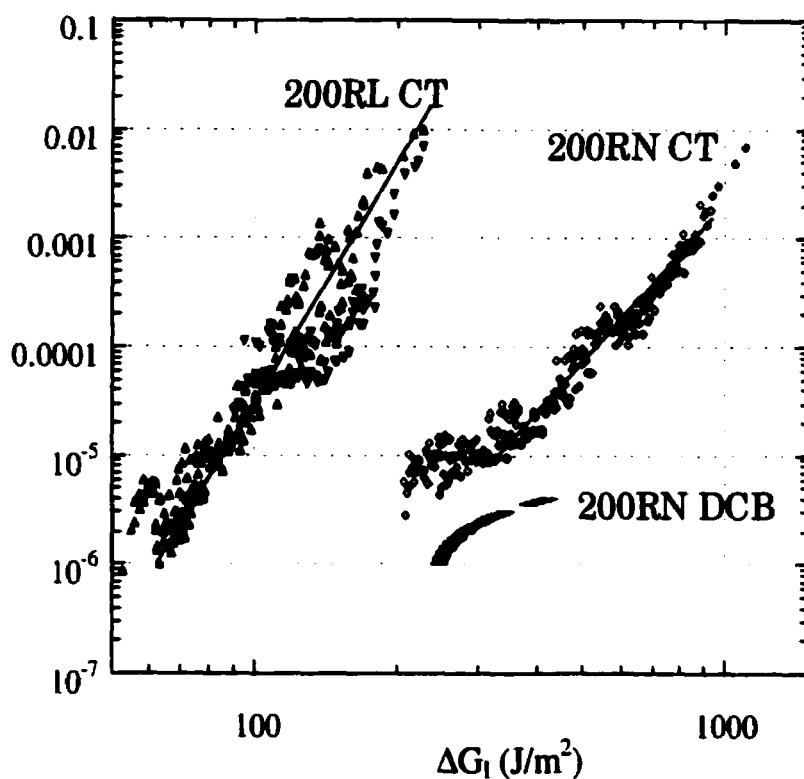


Figure 4.43. Courbes de fatigue pour les essais CT et DCB

Selon l'équation modifiée de Paris-Erdogan (Éq. 4.7), les coefficients A et B sont donnés dans le Tableau 4.10 pour les conditions testées.

$$\frac{da}{dN} = A \cdot \Delta G^B \quad (4.7)$$

Les résultats des essais CT montrent que la valeur du coefficient B diminue avec la ténacité du matériau. La valeur de B est égale à 4.1 pour le 200RN ayant un G_{IC} élevé de 1270 J/m², alors qu'elle est plus élevée (6.9) pour le 200RL ayant un G_{IC} plus faible de 200 J/m². À titre comparatif, le Tableau 4.10 présente également les valeurs des coefficients de Paris reportés dans la littérature pour différents systèmes composites testés avec l'éprouvette DCB.

Tableau 4.10. Coefficients de l'équation de Paris et ténacité en mode I

Essai	Composite	Coefficients de Paris		$G_{I,max}$ (J/m ²)	G_{IC} (J/m ²)
		B	A		
DCB	200RN	1.8	$5.7 \cdot 10^{-11}$	---	1270
CT	200RN	4.1	$5.0 \cdot 10^{-16}$	1220	
CT	200RL	6.9	$3.9 \cdot 10^{-19}$	230	200

DCB	Époxy/verre ¹ (tissé)	3.7	$6.4 \cdot 10^{-15}$	---	1400
	AS4/APC-2 ² (PEEK/carbone)	4.8	$1.8 \cdot 10^{-17}$	---	1200
	T300/3100 ² (bismaleimide/carbone)	7.03	$3.68 \cdot 10^{-19}$	---	170
	IM6/R6376 ² (époxy/carbone)	6.4	$1.64 \cdot 10^{-19}$	---	473

1 : Bathias et Laksimi (1985); 2 : Kenane et Benzeggagh (1997)

La propagation de fissure en fatigue dans le 200RN est comparable à celle d'un composite PEEK/fibres de carbone. Pour une ténacité similaire, les coefficients de Paris A et B sont du même ordre. Le comportement en fatigue du 200RL est, quant à lui, comparable à celui d'un composite moins tenace (T300/3100).

Les résultats de l'essai DCB en fatigue sont à prendre avec précaution car seul le début de la courbe a été obtenu. Les plus basses vitesses de propagation obtenues sur une même gamme de ΔG_I peuvent s'expliquer en partie par l'utilisation d'une fréquence plus basse lors de l'essai DCB (2 Hz) que lors des essais CT (10 Hz). Étant donné la durée du test, il se peut aussi que de l'échauffement localisé se soit produit modifiant la taille de la zone plastique en fond de fissure et par conséquent le comportement du matériau en fatigue.

Les courbes de propagation de fissure pour les essais CT sont présentées en normalisant ΔG_I par la ténacité initiale $G_{IC,init}$ en quasi-statique (Figure 4.44). Cette représentation permet de comparer la résistance à la propagation en fatigue relativement à la résistance en quasi-statique. Les résultats montrent que pour une vitesse de propagation donnée, le rapport ΔG_I sur $G_{IC,init}$ est plus faible pour le 200RN que pour le 200RL. Autrement dit, la propagation de fissure en fatigue dans un composite tenace débute à un niveau de ΔG_I plus bas, comparativement au $G_{IC,init}$, que dans un composite moins tenace. De telles conclusions ont été montrées par Mall (1989). Cependant, l'interprétation de ces courbes normalisées doit se faire avec précaution car l'effet de *fiber-bridging* n'est pas considéré par cette représentation. Il serait plus juste de normaliser ΔG_I par $G_{IC,prop}$ déterminé en fatigue plutôt que par $G_{IC,init}$, qui ne prend pas en compte le *fiber-bridging* associé à la propagation de fissure. Comme nous l'avons vu pour l'essai DCB en statique, l'énergie G_{fb} associée au *fiber-bridging* est plus importante dans le cas du 200RN que celui du 200RL (Partie 4.3.5).

da/dN (mm/cycle)

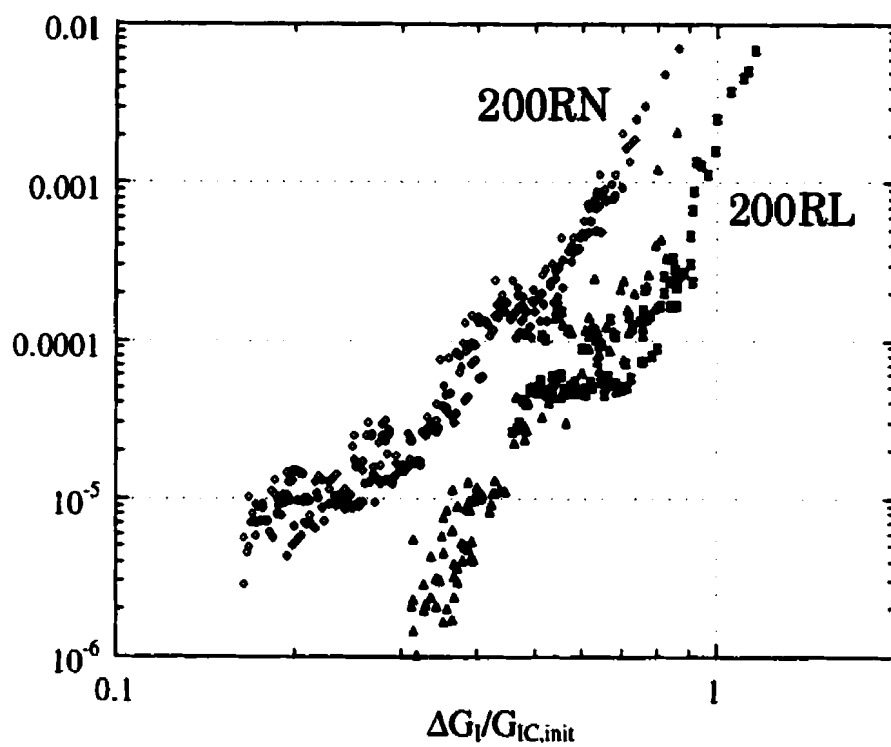


Figure 4.44. Courbes de propagation en fatigue normalisées par $G_{IC,init}$

4.5.2. Fractographie

La surface de rupture de l'échantillon DCB 200RN sollicité en fatigue paraît assez semblable à celle en quasi-statique. Beaucoup de fibres sont présentes en surface et l'étirement de la matrice est important, surtout le long des fibres (Figure 4.45). La propagation de fissure dans la matrice est transphérulitique. La Figure 4.46 montre des cupules s'apparentant à des sphérulites dans les régions riches en matrice. Alors qu'en quasi-statique l'étirement sur les contours des cupules se fait perpendiculairement à la surface, ici, en fatigue, l'étirement semble s'être à la longue replié sur lui-même sous l'effet du cyclage. Les ligaments déchirés du contour des cupules ont tendance à recouvrir l'intérieur. Ceci est également visible sur l'échantillon CT 200RN (Figure 4.47).

Comme nous l'avons vu précédemment, la propagation de fissure a lieu pour le 200RN à l'interface fibres-matrice. Aussi, paraissait-il logique de rechercher les détails fractographiques spécifiques à la fatigue dans les emplacements où les fibres se sont délogées, autrement dit, dans les trous de fibres. L'observation attentive des trous de fibres a permis de révéler différents aspects de déformation de la matrice dans ces régions. La Figure 4.48 et la Figure 4.49 montrent les deux principaux aspects visibles: premièrement, l'étirement de la matrice au fond du trou de fibre et deuxièmement, la présence de marques de déchirement sur les bords des fibres.

L'étirement de la matrice au fond des trous de fibre est présent de façon ponctuelle ou sous forme de lignes de déchirement orientées dans différentes directions (Figure 4.50), témoignant du déchirement en mode I et de la propagation transphérulitique dans la matrice (Partie 4.4.2). Par endroit, les lignes de déchirement apparaissent sous forme de demi-cercles au fond des trous de fibre (Figure 4.48). Ceci est probablement dû à un effet de traction décentrée à l'interface lors du détachement de la fibre. Les marques de déchirement visibles sur les bords des trous de fibres résultent de l'étirement des

ligaments de matrice le long des fibres (Figure 4.52). Elles se prolongent souvent dans le fond du trou par une ligne de déchirement, perpendiculairement à la fibre.

Ces aspects fractographiques ne se sont pas avérés spécifiques à la fatigue. Des observations semblables ont pu être faites sur l'échantillon DCB 200RN testé en quasi-statique. Toutefois, en fatigue, les marques de déchirement issues des ligaments étirés apparaissent généralement plus prononcées, et se poursuivent par des lignes de déchirement jusqu'au fond du trou de fibre. De même que l'effet du cyclage provoque un repliement de l'étirement sur les cupules, il produit à la longue plus de déchirement de la matrice jusqu'au fond des trous de fibres délogées.

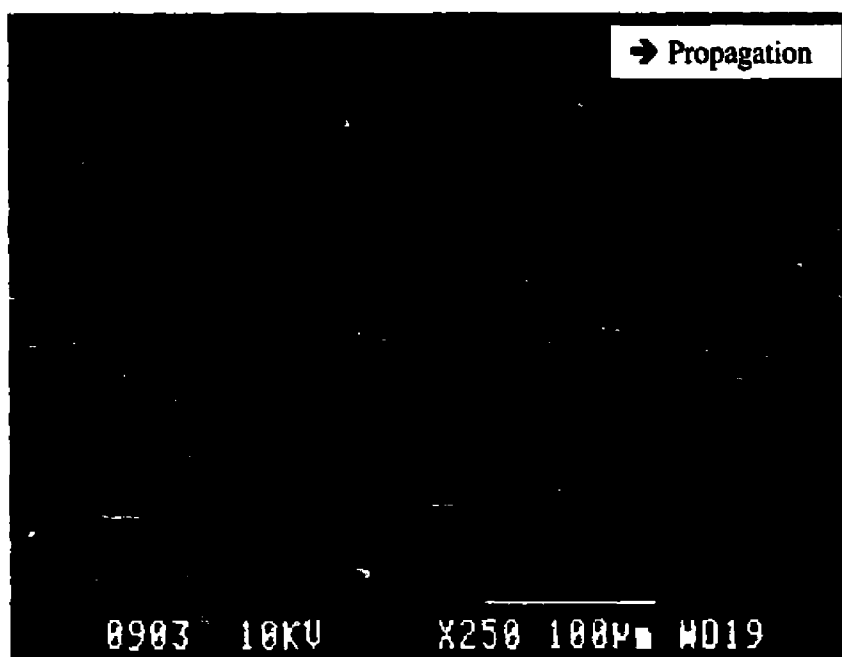


Figure 4.45. Surface de rupture de l'échantillon de fatigue DCB 200RN

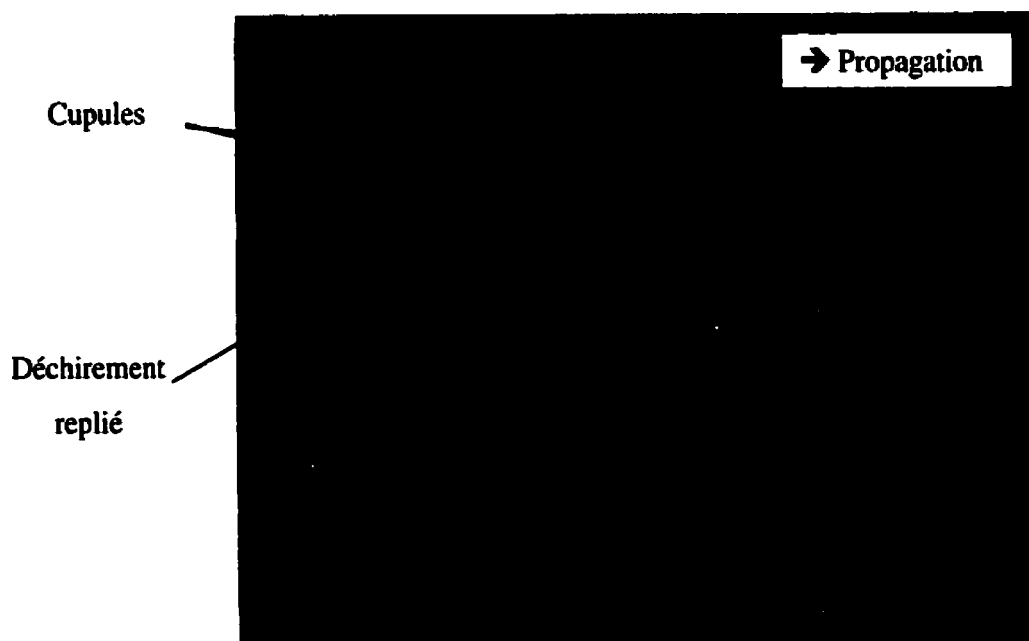


Figure 4.46. Région riche en matrice dans l'échantillon de fatigue DCB 200RN

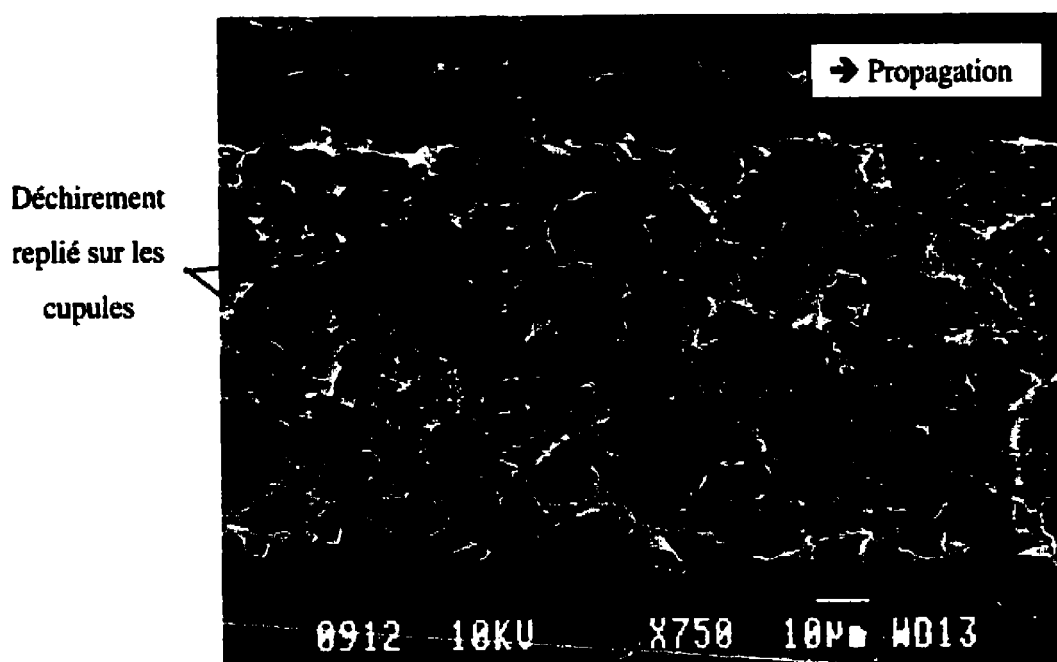


Figure 4.47. Région riche en matrice dans l'échantillon de fatigue CT 200RN

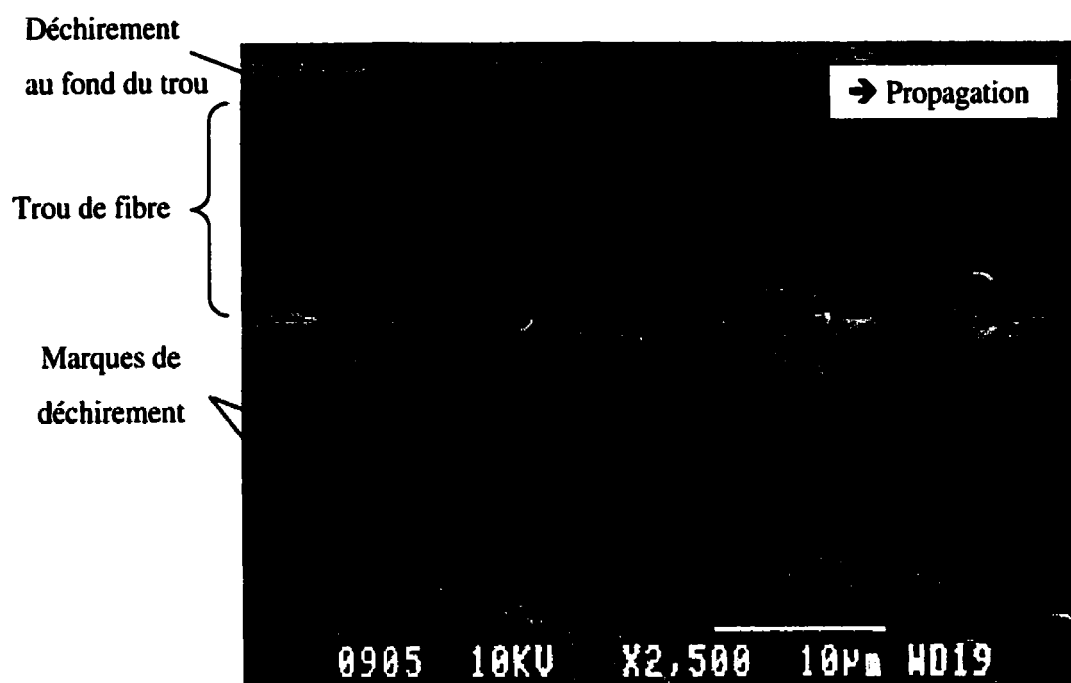


Figure 4.48. Trous de fibres dans l'échantillon de fatigue DCB 200RN

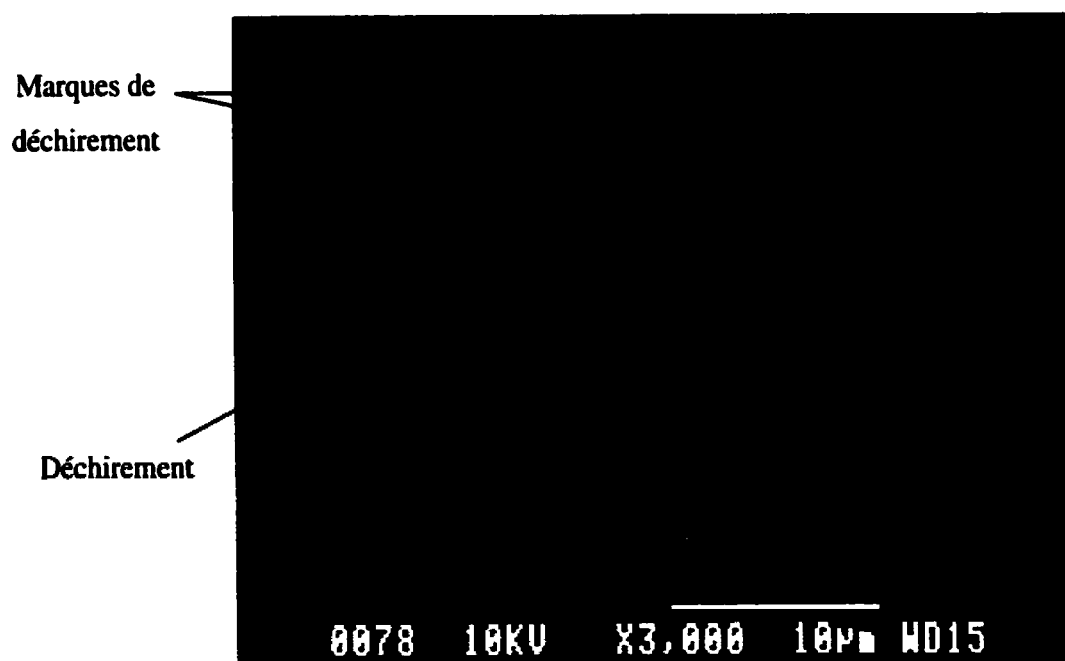


Figure 4.49. Trou de fibre dans l'échantillon de fatigue CT 200RN

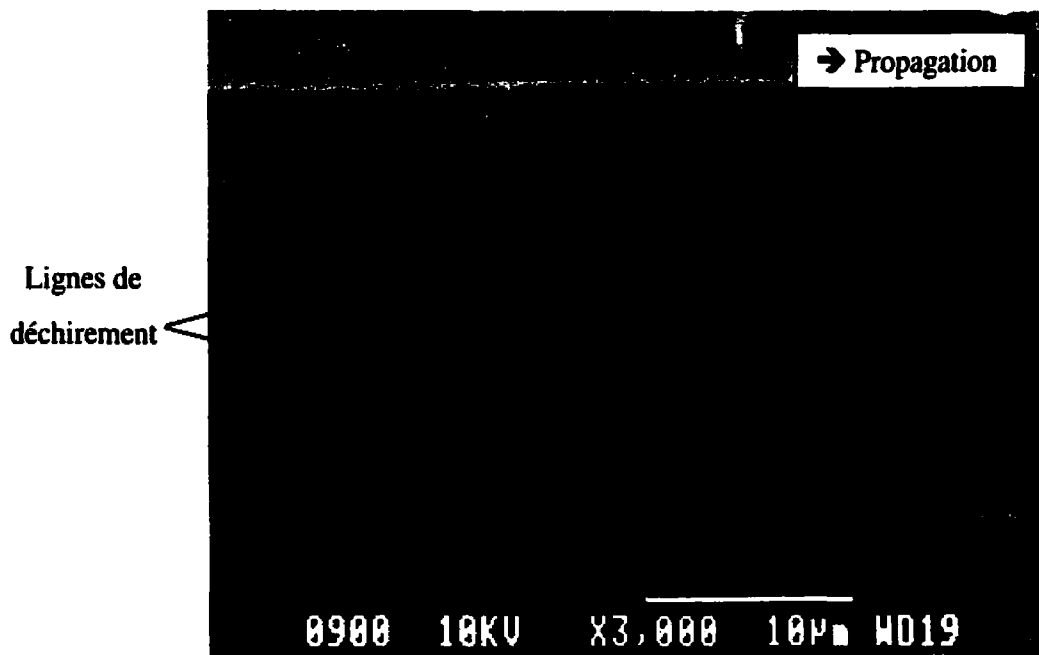


Figure 4.50. Déchirement de la matrice au fond d'un trou de fibre (DCB 200RN)

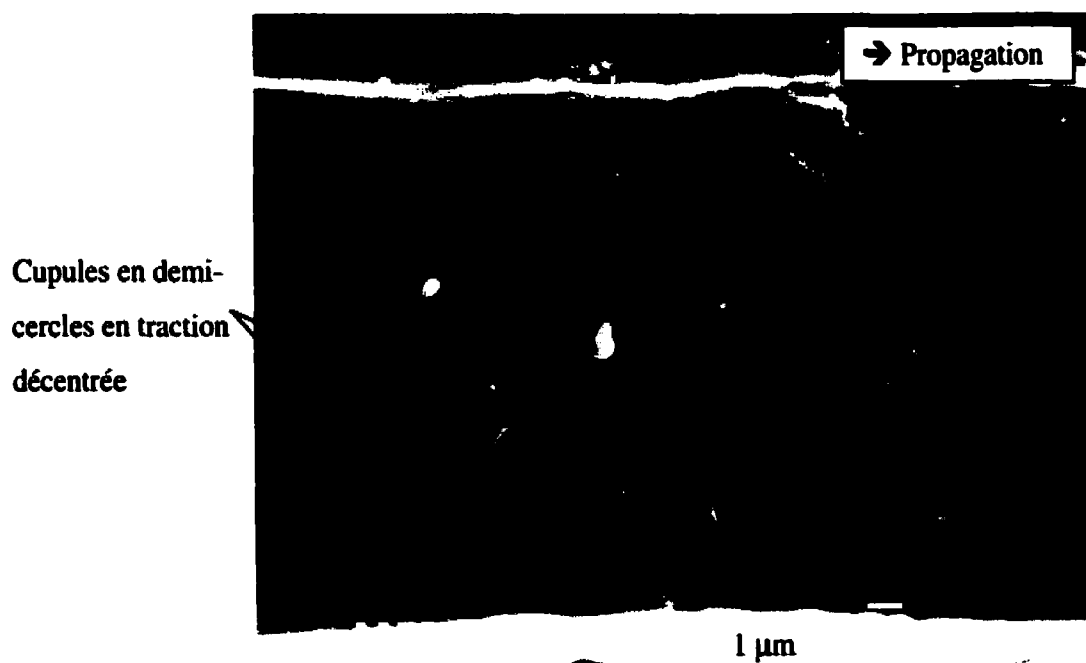


Figure 4.51. Cupules de déchirement dans un trou de fibre (CT200RN)

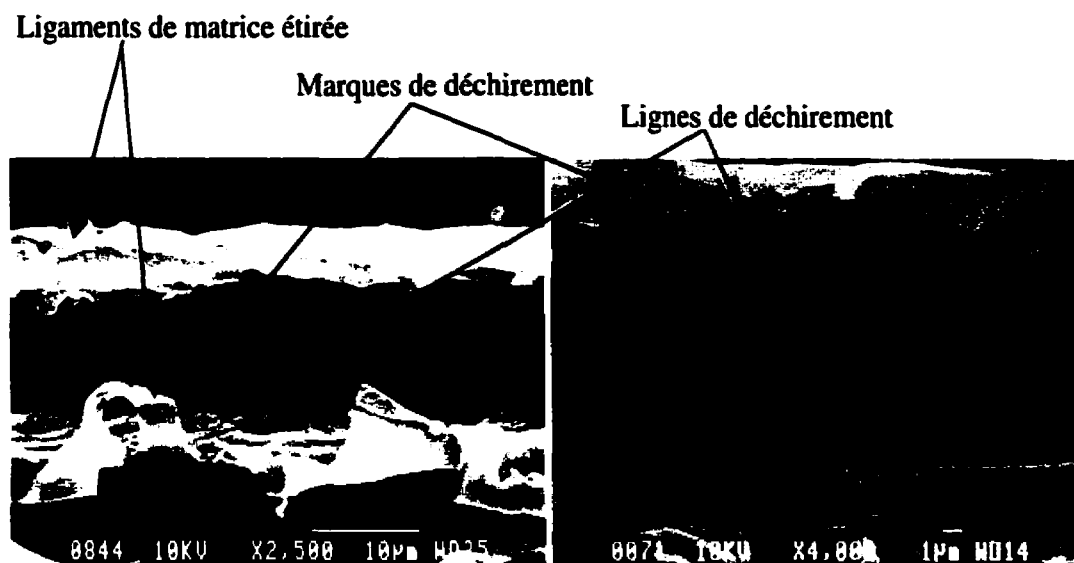


Figure 4.52. Marques de déchirement dans un trou de fibre

Dans le cas du refroidissement lent 200RL, l'échantillon de fatigue CT 200RL présente également une surface de rupture assez semblable à celle du DCB 200RL en rupture quasi-statique. La fissure se propage de manière intersphérolitique dans la matrice (Figure 4.53), bien que beaucoup de fibres soient par la suite visibles en surface en raison du *fiber-bridging*.

L'étirement de la matrice sur les faces des sphérolites est comparable à celui observé en quasi-statique. Du déchirement ponctuel et des lamelles étirées sont observables (Figure 4.54). La seule différence observée en fatigue sur les faces des sphérolites est la présence de zones matées (Figure 4.54), probablement dues au frottement occasionné par le cyclage.

Dans les trous de fibres, les aspects fractographiques ressemblent à ceux observés dans les échantillons 200RN. L'étirement de la matrice est visible par la présence de lignes de déchirement (Figure 4.55). Par contre, il y a peu de marques de déchirement au bord des trous de fibre. Ceci est dû au peu de ligaments de matrice étirée présents le long des

fibres dans cette condition. Par endroit, l'empreinte des sphérulites est visible dans les trous de fibres (Figure 4.56).

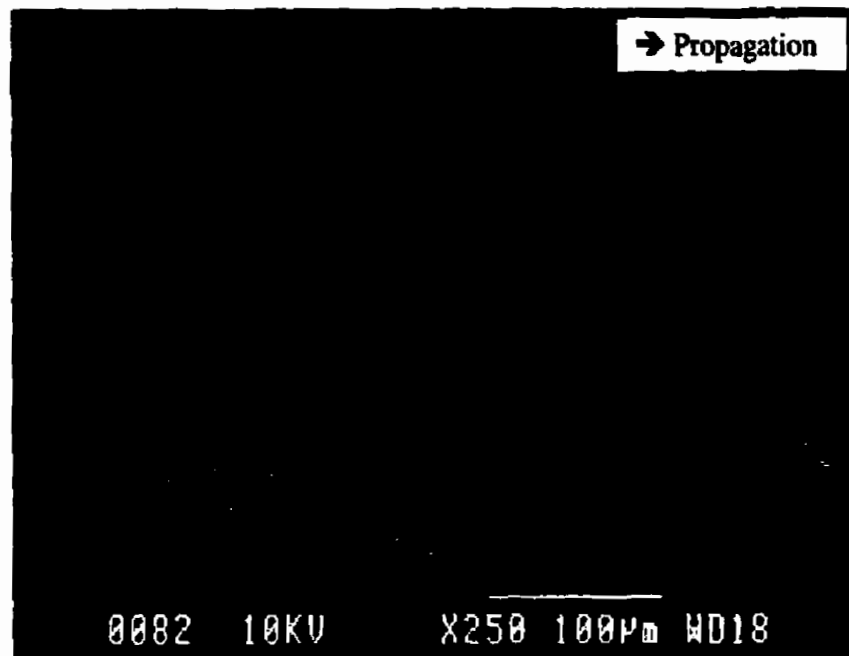


Figure 4.53. Surface de rupture du 200RL en fatigue

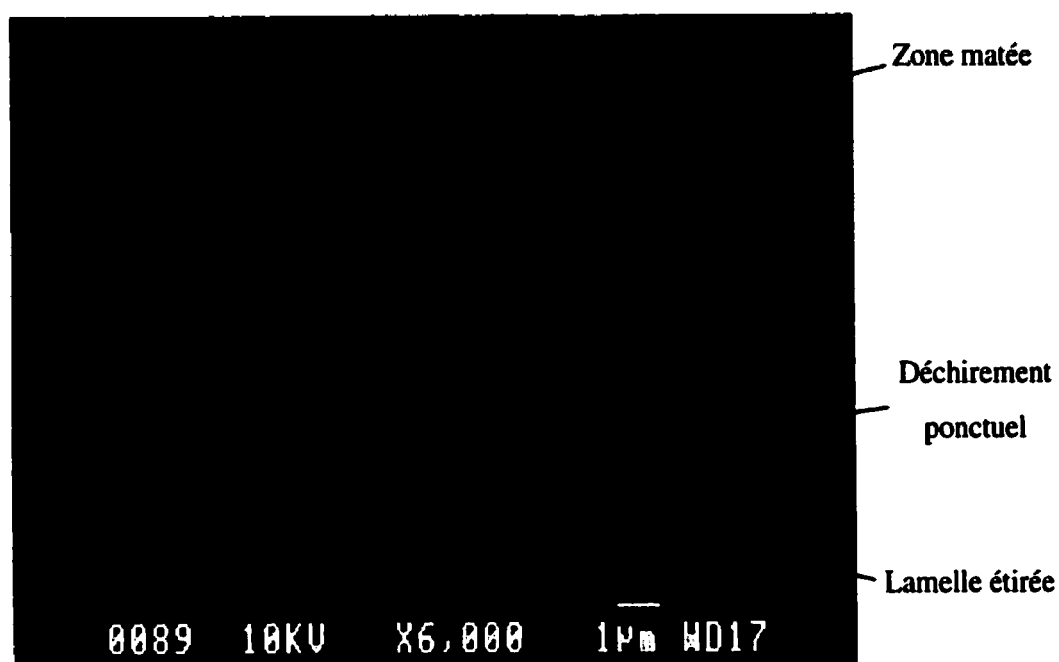


Figure 4.54. Déchirement sur les faces des sphérulites du 200RL en fatigue

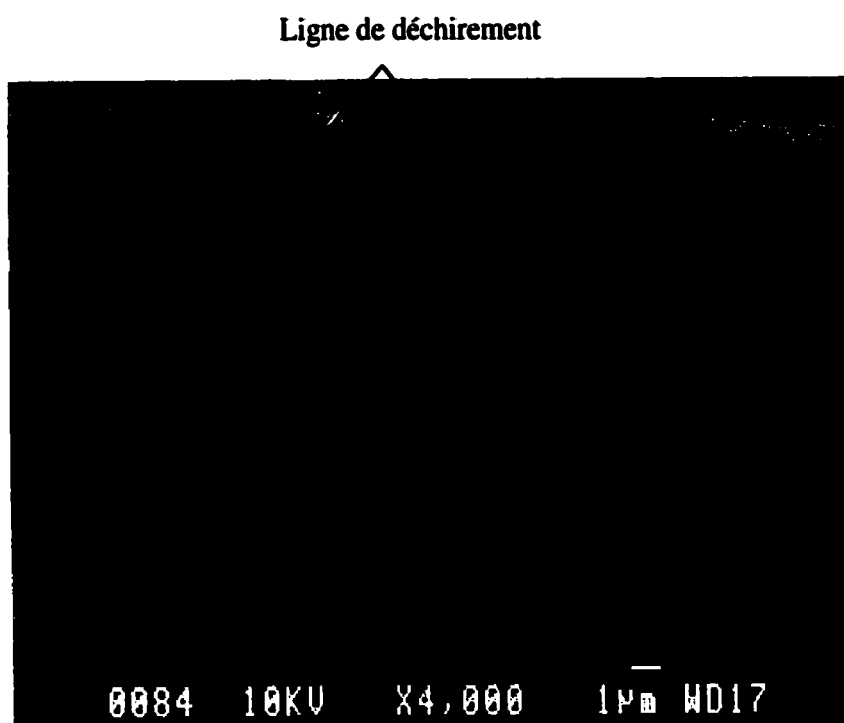


Figure 4.55. Trou de fibre dans le CT 200RL

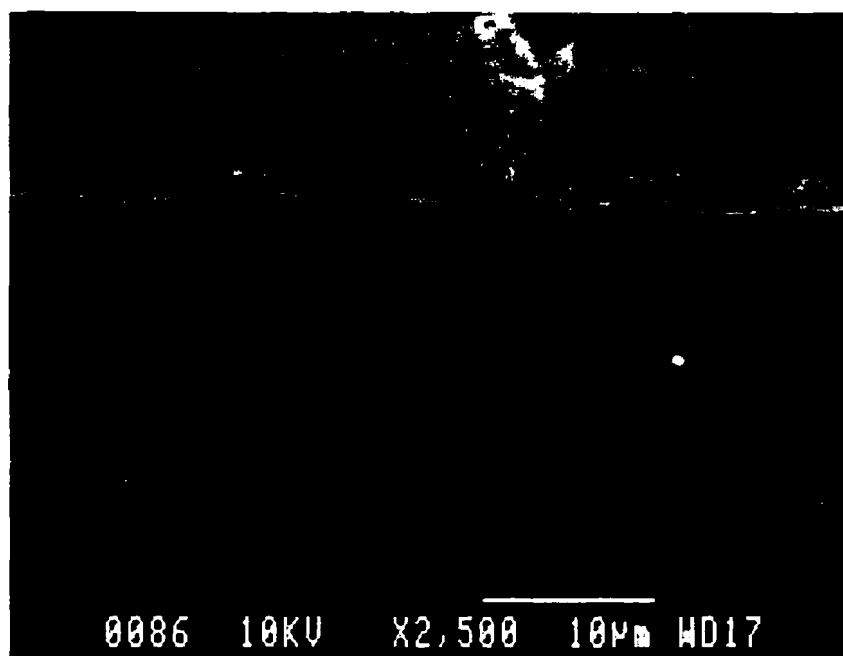


Figure 4.56. Empreinte d'une sphérulite dans un trou de fibre (CT 200RL)

CHAPITRE 5. DISCUSSION

De par la nature thermoplastique de la matrice PP, les composites PP/FV sont sensibles aux conditions de mise en forme. Le taux de refroidissement ainsi que la température de moulage affectent en particulier la microstructure de la matrice PP semi-cristalline, à savoir la cristallinité et surtout la taille des sphérulites formées, ce qui influence les propriétés du composite.

Des composites PP/FV moulés par compression à une température de 200°C sont refroidis à deux taux différents : 10°C/min pour le 200RN et 1°C/min pour le 200RL. Un taux de 10°C/min représente une condition normale de refroidissement dans les procédés courants de mise en forme. Un taux de 1°C/min peut constituer quant à lui une condition-limite valable par exemple pour le moulage par autoclave. Les essais DCB (*Double Cantilever Beam*) en mode I montrent la différence de propriétés et de comportement en rupture interlaminaire entre les échantillons 200RN et 200RL. Le taux de relâchement d'énergie élastique en mode I à l'initiation de fissure, $G_{IC,init}$, mesuré à 23°C, est de 1270 J/m² pour le 200RN et de 200 J/m² pour le 200RL (Tableau 4.5).

Cette différence de propriété s'explique par une microstructure très différente de la matrice dans le 200RN et le 200RL. Le refroidissement à 10°C/min donne lieu à une cristallisation homogène, comme en témoigne l'allure de la courbe DSC de fusion (Figure 4.4). Il en résulte une structure sphérulitique uniforme en taille et cohésive. L'attaque chimique (Partie 3.3.2) menée sur des échantillons 200RN révèle en effet des sphérulites bien jointes entre elles avec peu d'espacement intersphérulitique (Figure 4.2). Un refroidissement à 1°C/min produit, pour sa part, une cristallisation lente qui est hétérogène, comme le montre à la DSC le pic de fusion du 200RL (Figure 4.5). Malgré un degré de cristallinité équivalent à celui du 200RN (Tableau 4.2), une taille en moyenne plus grosse de sphérulites est observée (Figure 4.3). La croissance des sphérulites se fait, dans ce cas, avec un rejet plus important de parties non-cristallisables

aux joints intersphérulitiques (Schultz, 1984). De ce fait, l'espacement intersphérulitique est plus marqué (Figure 4.2) et la structure sphérulitique est moins cohésive en raison de la plus faible densité de molécules liantes présentes (Karger-Kocsis, 1995). De plus, le retrait de cristallisation qu'occasionne la présence de plus grosses sphérulites dans le 200RL donne lieu à un taux de vide plus important (Partie 4.1.4, Ye et Friedrich, 1993). Ces vides ou porosités présentes entre les sphérulites contribuent également à affaiblir les liaisons entre elles.

L'effet de la microstructure de la matrice sur le comportement en propagation est clairement mis en évidence par l'analyse des surfaces de rupture des essais DCB. Dans le cas du 200RN où $G_{IC,init}$ est élevé, la fissure se propage au niveau de l'interface fibres-matrice (Partie 4.4.2). L'adhésion entre la matrice et les fibres est d'autre part très bonne. L'emploi de matrice PP modifiée par de l'anhydride maléique greffé confère au composite de bonnes propriétés interfaciales. La résistance en cisaillement interlaminaire (Partie 4.2) en témoigne ainsi que l'observation fractographique montrant qu'une fine couche de matrice demeure toujours présente aux fibres (Figure 4.20). Si la propagation de fissure a lieu à l'interface fibres-matrice, elle se fait donc dans la matrice. En effet, en raison de la bonne cohésion de la structure sphérulitique dans le 200RN, la partie amorphe localisée à l'interface fibres-matrice constitue en effet le lieu privilégié pour la propagation de fissure (Bureau et al., 2000), qui a lieu alors de manière transsphérulitique (Partie 4.4.2). L'observation fractographique du 200RN montre que, dans la zone plastique en avant du fond de fissure, la matrice s'étire uniformément, formant des vides qui coalescent par la suite. Après le passage de la fissure, des cupules de la taille des sphérulites sont visibles avec un étirement plus marqué sur leur contour (Figure 4.21). Schultz (1974) a montré que la rupture dans un polymère semi-cristallin commence par l'étirement et la rupture de la phase amorphe entre les lamelles cristallines, qu'elle se poursuit par la déformation des lamelles en plus petits blocs cristallins, puis par l'alignement de ces blocs dans le sens de l'étirage. Cette déformation se produit probablement dans notre cas à l'intérieur des sphérulites et la dernière étape de l'étirement

a lieu dans la phase amorphe au niveau des joints sphérulitiques, puis finalement à l'interface fibres-matrice. Au cours de la propagation, G_{IC} atteint une valeur de 2000 J/m^2 (Tableau 4.5). Cette augmentation est principalement due au *fiber-bridging* (Parties 2.2.1.1 et 2.2.3.1) qui se produit rapidement dans le 200RN, étant donné que la propagation suit l'interface fibres-matrice et que beaucoup de fibres sont par conséquent présentes dans le plan de fissuration.

Dans le 200RL où $G_{IC,init}$ est plus faible, les observations fractographiques montrent que la fissure se propage préférentiellement dans la matrice de manière intersphérulitique. Comme nous l'avons vu dans le 200RN, la zone de phase amorphe à l'interface fibres-matrice constitue un lieu privilégié pour la propagation. Dans le cas du 200RL, des régions plus étendues de phase amorphe sont localisées aux joints intersphérulitiques, là où davantage de matière non-cristallisable a été rejetée lors de la croissance des sphérulites. Or, en raison de la plus faible densité de molécules liantes et de la présence de porosités, les joints intersphérulitiques constituent aussi des zones plus vulnérables, comparé à l'interface fibres-matrice. La fissure va donc avoir tendance à se propager facilement dans les zones faibles entre les sphérulites, ce qui explique la plus faible valeur de $G_{IC,init}$ obtenue. Pour le 200RL, l'augmentation de G_{IC} au cours de la propagation est moins élevée que dans le cas du 200RN (Tableau 4.5). Ceci peut s'expliquer par l'effet réduit du *fiber-bridging* étant donné que la propagation se produit principalement dans la matrice, et que par conséquent moins de fibres sont disponibles pour provoquer du *bridging*.

L'effet de la température de moulage a été étudié en moulant par compression des composites PP/FV à une température critique de 163°C . Cette température se situe proche du point de fusion de la matrice PP ($\approx 160^\circ\text{C}$) et constitue donc une condition-limite de moulage quel que soit le procédé de mise en forme utilisé. Les composites 163RN moulés à 163°C sont refroidis ensuite à 10°C/min . Les valeurs de $G_{IC,init}$ mesurées pour le 163RN sont du même ordre ($G_{IC} = 220 \text{ J/m}^2$) que celles du 200RL à 23°C (Tableau 4.5).

Pourtant, les deux conditions présentent une microstructure très différente. La structure cristalline de la matrice dans le 163RN est très fine (Figure 4.1) et comporte peu de porosités (Partie 4.1.4). La fusion non complète du PP à 163°C laisse des traces de la cristallisation précédente, responsables ensuite d'une haute densité de nucléation et de la formation de très petites sphérulites (Youssef et Denault, 1998). D'autre part, à 163°C, la viscosité plus importante de la matrice mène à une mauvaise distribution des fibres dans le composite (Figure 4.8). Lors du moulage, l'effet de *nesting* décrit par Johnson et Mangalgi (Partie 2.2.1.2) se fait plus difficilement.

Dans le 163RN, la fissure a tendance à se propager suivant l'interface fibres-matrice. La cohésion de la structure sphérulitique très fine du 163RN favorise une propagation dans la phase amorphe à l'interface fibres-matrice, comme dans le 200RN. Toutefois, la mauvaise distribution des fibres dans le 163RN entraîne régulièrement la présence d'une région étendue de matrice dans le plan de fissuration, en initiation comme en propagation (Figure 4.32). Tel que le décrit Jar et al. (1992) (Figure 4.33), la fissure est alors amenée à traverser la région riche en matrice pour rejoindre l'une ou l'autre des interfaces avec les fibres. La propagation régulière de la fissure au travers de zones riches en matrice contribue probablement à la diminution de G_{IC} pour le 163RN. L'augmentation de G_{IC} en propagation pour le 163RN est comparable à celle pour le 200RN (Tableau 4.7). Étant donné que la propagation se fait également à l'interface fibres-matrice, le montant de *fiber-bridging* est du même ordre de grandeur.

L'effet de la température d'essai sur les valeurs de G_{IC} a été étudié pour les trois conditions de mise en forme 200RN, 200RL et 163RN. Dans ce but, les essais DCB ont été menés à -40°C, en dessous de la transition vitreuse de la matrice PP ($T_g \approx 9^\circ\text{C}$, ANNEXE II). À -40°C, la propagation de fissure a lieu de manière à la fois stable et instable pour le 200RN et le 163RN. Ceci se traduit sur les courbes force-déplacement par des chutes de force à déplacement constant correspondant à des sauts rapides de fissure (Figure 4.11 et Figure 4.13). Ce comportement est typiquement observé pour les

composites PEEK/fibres de carbone testés à température ambiante, en dessous de la température de transition vitreuse de la matrice ($T_{g(PEEK)} \approx 140^{\circ}\text{C}$). À -40°C , en dessous du T_g , la partie amorphe de la matrice PP passe d'un état caoutchoutique ductile à un état vitreux plus fragile (Figure 2.22). Dans ces conditions, une fissure dans le matériau est capable de se propager seule très rapidement avec l'énergie emmagasinée lors de l'initiation. Une propagation instable de fissure se produit alors, se manifestant par des sauts rapides de fissure. Chaque saut de propagation instable est suivi par une courte réinitiation de propagation stable comme à 23°C . Cela se traduit sur les surfaces de rupture par une alternance de régions où la matrice présente un aspect ductile suite à une propagation stable, et des régions où l'aspect ductile de la matrice est absent suite à une propagation instable (Figure 4.37). Comme l'a montré Hine et al. (1989), il existe une corrélation entre la ductilité de la matrice et la stabilité de la propagation de fissure. Lors d'une propagation stable, l'étirement et la rupture de la matrice se fait au fur et à mesure de la sollicitation, d'où la ductilité observée. Par contre, lors d'une propagation instable, la déformation de la matrice se fait très rapidement à déplacement constant, ne permettant pas d'étirement.

Les valeurs de $G_{IC,init}$ déterminées pour le 200RN sont légèrement plus élevées à 23°C qu'à -40°C (Tableau 4.7). L'effet d'une élévation de température augmente généralement les valeurs en ténacité (Partie 2.3.4.2). Dans notre cas, étant donné l'erreur expérimentale, l'effet des températures testées ne semble pas affecter significativement $G_{IC,init}$. Pour le 163RN, la différence des valeurs de $G_{IC,init}$ obtenues à -40°C et 23°C est encore moins marquée. La mauvaise distribution des fibres dans le 163RN explique dans les deux cas la faible ténacité mesurée.

Une courbe R pour les cas de propagation instable à -40°C a été établie à partir des valeurs discrètes aux points d'instabilité de fissure correspondant à la fin de la propagation stable et au début de la propagation instable (Figure 4.11). La valeur obtenue au plateau, $G_{IC,instabilité}$, (Partie 4.3.6.1) a été comparée à celle de $G_{IC,prop}$ obtenu au cours

de la propagation à 23°C . Les résultats montrent que, pour le 200RN et le 163RN, les deux valeurs correspondent (Tableau 4.7 et Tableau 4.8). L'effet de la température n'influence donc pas les valeurs de G_{IC} au cours de la propagation stable à 23°C et -40°C.

D'autre part, les valeurs de G_{IC} correspondant aux sauts de propagation instable à -40°C ont été également calculées pour les deux conditions 200RN et 163RN en utilisant la méthode des aires (Partie 4.3.6.2). Pour le 200RN, l'énergie déterminée pour la propagation instable lors d'un saut de fissure est d'environ 1350 J/m² (Tableau 4.9), soit de l'ordre de grandeur de $G_{IC,init}$. Pour le 163RN, l'énergie déterminée est moins élevée autour de 900 J/m² (Tableau 4.9), ce qui peut s'expliquer par le fait que, étant donné la mauvaise distribution des fibres dans le 163RN, la fissure se propage plus souvent dans des régions riches en matrice contrairement au 200RN.

Si les valeurs de ténacité pour le 200RN et le 163RN ne varient pas significativement entre -40°C et 23°C, l'observation fractographique révèle cependant un certain effet de la température d'essai. Dans les régions de propagation stable, l'étirement de la matrice est moins prononcé à -40°C qu'à 23°C. Ceci est dû au changement d'état de la phase amorphe au-dessus et en dessous du T_g . L'effet d'une basse température (-40°C < $T_{g,PP}$) rend la phase amorphe vitreuse et moins ductile, d'où la baisse de ductilité observée.

Dans le cas du 200RL, la propagation à -40°C semble se produire de manière stable comme à 23°C. Au regard de l'allure de la courbe force-déplacement, des petits sauts de propagation instable ont pu se produire, mais ils se discernent difficilement (Figure 4.12). Rappelons que, pour cette condition, la fissure se propage dans les régions intersphérulitiques où la phase amorphe de la matrice est moins dense en raison de la densité plus faible de molécules liantes. Aussi, le changement d'état de la phase amorphe entre les sphérulites à basse température se fait-il probablement moins sentir, expliquant la quasi-absence de propagation instable. Une différence de ductilité de la matrice à 23°C et à -40°C est toutefois visible sur les faces des sphérulites (Figure 4.38). À basse

température, l'étirement de la matrice est moins marqué car la matrice a un comportement plus fragile en dessous du T_g .

La ténacité initiale ($G_{IC,init}$) du 200RL à -40°C est comparable à celle à 23°C (Tableau 4.5). Cependant, une différence est notée entre les valeurs en propagation ($G_{IC,prop}$) aux deux températures. L'augmentation de G_{IC} en propagation est plus importante à -40°C qu'à 23°C (Tableau 4.7). Ce résultat peut paraître surprenant étant donné qu'une élévation de température rend la matrice ductile avec un étirement plus important entraînant davantage de *fiber-bridging*, et par conséquent, des valeurs de G_{IC} plus élevées (Hine et al, 1989). Dans notre cas, l'effet du *fiber-bridging* dans le 200RL ne semble pas plus marqué à -40°C qu'à 23°C , la fissure ayant tendance à se propager dans la matrice pour cette condition. Pour un montant de *fiber-bridging* supposé équivalent, la contribution de la matrice à la création *fiber-bridging* est probablement plus marquée à -40°C qu'à 23°C , la contrainte d'écoulement du PP étant plus élevée à -40°C qu'à 23°C . L'étirement limité de la matrice à -40°C en raison de l'état vitreux de la phase amorphe rend plus difficile le détachement des fibres, d'où les valeurs plus élevées de G_{IC} .

L'étude du comportement interlaminaire en fatigue en mode I des composites étudiés a été menée à température ambiante. Les essais DCB initialement prévus en fatigue n'ont pu être poursuivis en raison de leur trop longue durée. Comme alternative, la géométrie CT a été choisie. Les courbes de propagation de fissure en fatigue ont été obtenues pour le 200RL et le 200RN. Par contre, il a été difficile de tester le 163RN car des fissures multiples se sont produites rendant l'essai non valide. Les résultats en fatigue (Figure 4.43) montrent que le 200RN est aussi résistant en fatigue qu'un composite tenace, alors que le 200RL a une ténacité comparable à un composite plus fragile (Tableau 4.10). Pour le 200RN, la ténacité en fatigue ΔG_I varie de 200 à 1000 J/m^2 pour des vitesses de propagation correspondantes de $5 \cdot 10^{-6}$ à 10^{-2} mm/cycle. Pour le 200RL, elle varie de 50 à 200 J/m^2 pour des vitesses de 10^{-6} à 10^{-2} mm/cycle. La ténacité maximale $G_{I,max}$ obtenue dans les deux cas aux vitesses élevées de propagation concorde avec la valeur de $G_{IC,init}$

déterminée en quasi-statique par l'essai DCB. La normalisation des courbes de propagation en fatigue par la valeur de $G_{IC,init}$ en quasi-statique, montre la plus basse résistance en propagation obtenue pour le composite le plus tenace (Figure 4.44). La géométrie CT utilisée en fatigue donnent des résultats valides par rapport à l'essai DCB mené en quasi-statique.

L'analyse des surfaces de rupture montre que la fissure suit le même chemin de propagation en fatigue qu'en quasi-statique. Dans le cas du 200RN, la sollicitation cyclique engendre de la cavitation dans la zone plastique, puis la coalescence des vides. Comme en quasi-statique, le déchirement final se fait autour des cupules formées. Toutefois, en fatigue, l'effet du cyclage provoquant un étirement répété entraîne le repliement des ligaments déchirés à l'intérieur des cupules (Figure 4.47). L'effet du cyclage se fait également ressentir à l'interface fibres-matrice où l'étirement répété des ligaments déchirés le long des fibres est plus visible au fond des trous de fibres (Figure 4.48). Dans le 200RL, une propagation intersphérulitique a lieu à cause de la faiblesse des régions entre les sphérulites, de la même manière qu'en quasi-statique. La sollicitation cyclique provoque en plus un effet de matage sur les faces des sphérulites, dû au frottement causé lors de la fermeture de l'entaille.

CHAPITRE 6. CONCLUSION

Notre étude montre que les conditions de mise en forme ont une influence importante sur les propriétés mécaniques des composites PP/FV et en particulier sur leur résistance à la rupture interlaminaire. Une variation du taux de refroidissement ou de la température de moulage entraîne des changements microstructuraux importants de la matrice PP, qui influencent grandement les mécanismes de fissuration.

Suite à un refroidissement intermédiaire à 10°C/min, les composites PP/FV sont caractérisés par une structure sphérulitique fine et cohésive de la matrice leur conférant une ténacité élevée comparable à celle d'un composite tenace de haute technologie, comme le PEEK/fibres de carbone ($G_{IC,init} = 1303 \text{ J/m}^2$, O'Brien et Martin, 1993). Par contre, un refroidissement plus lent de ces composites à 1°C/min conduit à une structure sphérulitique grossière avec des joints intersphérulitiques plus espacés et à une ténacité plus basse ($G_{IC,init} = 200 \text{ J/m}^2$). Un degré de cristallinité équivalent a été déterminé pour ces deux conditions alors que la morphologie de la matrice subit de grandes modifications, tant de la taille des sphérulites que de leur espacement intersphérulitique. Il est donc important de noter que la mesure de la cristallinité n'est pas suffisante pour caractériser seule l'état de la matrice. D'autre part, il est important de considérer aussi la microstructure du composite et en particulier la distribution des fibres qui peut influencer tout autant les propriétés en rupture interlaminaire. Une faible ténacité ($G_{IC,init} = 220 \text{ J/m}^2$) est également obtenue après un moulage à une température plus basse de 163°C, proche du point de fusion du PP, donnant lieu à une mauvaise distribution des fibres dans le composite en raison de la plus forte viscosité de la matrice à cette température.

L'emploi d'une basse température de moulage dans les procédés tel que le moulage sous vide, ou d'un faible taux de refroidissement comme par exemple dans le moulage par

autoclave, doit donc se faire avec précaution car les conséquences sur les propriétés du composites ne sont pas négligeables.

Malgré les conditions-limites de moulage utilisées, la résistance en rupture interlaminaire des composites PP/FV étudiés demeure relativement bonne ($G_{IC} > 200 \text{ J/m}^2$ dans les plus mauvaises conditions) comparée à celle des composites époxy/fibres de verre ($G_{IC} = 170 \text{ J/m}^2$, De Charentenay et al, 1984). À -40°C , la ténacité à l'initiation reste aussi élevée mais les composites PP/FV présentent un comportement instable. Leur utilisation à basse température doit donc se faire avec précaution car une fois la fissure initiée, elle se propage très rapidement seule pouvant mener à une rupture soudaine.

Étant donné que la géométrie DCB répond bien à la théorie des poutres, cet essai pourrait être aisément modélisé afin de déterminer G_{IC} . Connaissant le module de Young du matériau ainsi que la complaisance de la pièce, il serait possible alors d'établir la courbe de calibration de complaisance, et à partir des G_{IC} , de prévoir les courbes R en utilisant les équations connues de la théorie des poutres.

Pour compléter l'étude menée, les essais en fatigue devraient être poursuivis à -40°C dans un but comparatif. À noter que la géométrie CT apparaît comme une bonne alternative par rapport à l'essai DCB pour mener à bien et plus rapidement les essais. Les résultats obtenus avec l'éprouvette CT sont en accord avec ceux du DCB en quasi-statique. D'autre part, une étude semblable pourrait être menée sur des PP/FV tissés, plus couramment utilisés dans l'industrie. Il serait alors aussi pertinent de tester d'autres modes de rupture, comme le mode mixte I/II ou le mode III, très peu étudiés dans la littérature.

Dans ce travail, la cristallisation de la matrice lors du moulage par compression se fait dans des conditions statiques, au repos. Il a été montré que le déplacement des fibres lors du moulage ou l'effet d'un refroidissement très rapide provoquent des contraintes de

cisaillement interfaciales entre les fibres et la matrice pouvant modifier la structure de la matrice (cas de la transcristallinité). À l'avenir, il serait donc intéressant de suivre *in situ* le processus de cristallisation du PP au cours du moulage, notamment proche des fibres afin d'étudier l'effet des contraintes de cisaillement interfaciales et de leurs conséquences sur les propriétés mécaniques du composite.

BIBLIOGRAPHIE

ASTM D-790. (1990). Standard test method for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials, *Annual Book of ASTM Standards*.

ASTM D-2344. (1995). Standard test method for apparent interlaminar shear strength of parallel fiber composites by short-beam method, *Annual Book of ASTM Standards*.

ASTM D-2734. (1994). Standard test method for void content of reinforced plastics, *Annual Book of ASTM Standards*.

ASTM D-3039. (1993). Standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials, *Annual Book of ASTM Standards*.

ASTM D-5528. (1994). Standard test method for mode I interlaminar fracture toughness of unidirectional polymer matrix composites, *Annual Book of ASTM Standards*.

ASTM D-6115. (1997). Standard test method for mode I fatigue delamination growth onset of unidirectional fiber-reinforced polymer matrix composites, *Annual Book of ASTM Standards*.

ASTM E-399. (1990). Standard test method for plane-strain fracture toughness of metallic materials, *Annual Book of ASTM Standard*.

Aboulfaraj, M., Ulrich, B., Dahoun, A. et G'Sell, C. (1993). Spherulitic morphology of isotactic polypropylene investigated by scanning electron microscopy. *Polymer*, 34, 4817-4825.

Alif, N., Carlsson, L.A. et Gillespie, J.W. (1997). Mode I, mode II, and mixed mode interlaminar fracture of woven fabric carbon/epoxy. *Composite Materials: Testing and Design*, 13, ASTM STP 1242, S.J. Hooper, American Society for Testing and Materials, 82-106.

Azimi, H.R., Pearson, R.A. et Hertzberg, R.W. (1994). Effect of rubber particle-plastic zone interactions on fatigue crack propagation behaviour of rubber-modified epoxy polymers. *Journal of Materials Science Letters*, 13, 1460-1464.

Bathias, C. et Laksimi, A. (1985). Delamination threshold and loading effect in fiber glass epoxy composite. *Delamination and Debonding of Materials*, ASTM-STP 876, W.S. Johnson, American Society for Testing and Materials, 217-237.

Boucher-Trudel, D. (2000). "Impact à faible vitesse" sur les composites polypropylène/fibres de verre. Mémoire de maîtrise. École Polytechnique de Montréal.

Bravenec, L.D., Filippov, A.G. et Dewhirst, K.C. (1989). New concepts in damage tolerant composites – Lightly crosslinked thermosets. 34th International SAMPE Symposium, 714-725.

Briscoe, B.J., Court, R.S. et Williams, D.R. (1993). The effects of fabric weave and surface texture on the interlaminar fracture toughness of aramid/epoxy laminates. *Composites Science and Technology*, 47, 261-270.

Broek, D. (1986). *Elementary engineering fracture mechanics*, 4ème édition, Kluwer Academic Publishers.

Bureau, M.N, Denault, J., Perrin, F. et Dickson, J.I. (2000). Crack propagation in continuous glass fiber/polypropylene composites: matrix microstructure effect. *58th Annual Technical Conference*, 2, 2372-2376.

Cai, Y., Petermann, J. et Wittich, H. (1997). Transcrystallization in fiber-reinforced isotactic polypropylene composites in a temperature gradient. *Journal of Applied Polymer Science*, 65, 67-75.

Campbell, D. et White, J.R. (1989). *Polymer Characterization – Physical Techniques*, 1ère édition, Chapman et Hall.

Cantwell, W.J., Davies, P. et Kausch, H.H. (1990). The effect of cooling rate on deformation and fracture in IM6/PEEK composites. *Composite Structures*, 14, 151-171.

Chen, S.F. et Jang, B.Z. (1991). Fracture behaviour of interleaved fiber-resin composites. *Composites Science and Technology*, 41, 77-97.

Christopoulos, G. C., Paipetis, S. A., Walter, R. et Friedrich, K. (1995). Effect of testing temperature on interlaminar fatigue crack growth in fabric-reinforced thermoplastic composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 8, 193-207.

Crick, R.A., Leach, D.C., Meakin, P.J. et Moore, D.R. (1987). Interlaminar fracture morphology of carbon fibre/PEEK composites. *Journal of Materials Science*, 22, 2094-2104.

Curtis, P. T., Davies, P., Partridge, I. K. et Sainty, J.-P. (1987). Cooling rate effects in PEEK and carbon fibre-PEEK composites. *Proceedings, 6th International Conference on Composite Materials, 2nd European Conference on Composites (ICCM6/ECCM2)*, 4, Elsevier Applied Science Publishers, 401-412.

Davies, P. et De Charentenay, F.X. (1987). The effect of temperature on the interlaminar fracture of tough composites. *Proceedings, 6th International Conference on Composite Materials, 2nd European Conference on Composites (ICCM6/ECCM2)*, 3, 284-294.

Davies, P. (1989). Aspects of delamination failure in thermoplastic composites. *Key Engineering Materials*, 37, 225-236.

Davies, P. et Benzeggagh, M.L (1989). Interlaminar mode-I fracture testing. *Composite Materials Series*, 6, K. Friedrich, Elsevier Science Publishers, 81-112.

Davies, P., Cantwell, W. J., Moulin, C. et Kausch H.-H. (1989). A study of the delamination resistance of IM6/PEEK composites. *Composites Science and Technology*, 36, 153-166.

Davies, P., Cantwell, W. J., Jar, P.-Y., Richard, H., Neville, D. J. et Kausch, H.-H. (1991). Cooling rate effects in carbon fiber/PEEK composites. *Composite Materials : Fatigue and Fracture*, 3, *ASTM-STP 1110*, T.K. O'Brien, American Society for Testing and Materials, 70-88.

Davies, P. et al. (1992). Round-robin interlaminar fracture testing of carbon-fibre-reinforced epoxy and PEEK composites. *Composites Science and Technology*, 43, 129-136.

Davies, P. et Cantwell, W.J. (1994). Fracture of glass/polypropylene laminates : influence of cooling rate after moulding. *Composites*, 25, 869-877.

Davies, P. (1996). Round-robin analysis of G_{IC} interlaminar fracture test. *Applied Composite Materials*, 3, 135-140.

Davies, P., Blackman, B.R.K. et Brunner, A.J. (1998). Standard test methods for delamination resistance of composite materials : current status. *Applied Composite Materials*, 5, 345-364.

De Charentenay, F.X., Harry, J.M., Prel, Y.L. et Benzeggagh, M.L. (1984). Characterizing the effect of delamination defect by mode I delamination test. *Effect of Defects in Composite Materials, ASTM-STP-836*, American Society for Testing and Materials, 84-103.

Denault, J. et Guillemenet, J. (1996). Continuous carbon and glass fiber reinforced polypropylene: optimization of the compression molding process. *National Research Council Canada, Industrial Materials Institute*, IMI96TC-60100-68727-G.

Dransfield, K.A., Jain, L.K. et Mai, Y.-W. (1998). On the effects of stitching in CFRPs-I. Mode I delamination toughness. *Composites Science and Technology*, 58, 815-827.

Ebeling, T., Hiltner, A. et Baer, E. (1997). Delamination failure of a woven glass fiber composite. *Journal of Composite Materials*, 31, 1318-1333.

Engineered Materials Handbook. (1987). *Engineering plastics*, 2, ASM International.

Folkes, M.J. (1995). Interfacial crystallization of polypropylene in composites. *Polypropylene : Structure, blends and composites*, 3, J. Karger-Kocsis, Chapman & Hall, 340-370.

Frassine, R., Rink, M. et Pavan, A. (1996). Viscoelastic effects on the interlaminar fracture behaviour of the thermoplastic matrix composites: II. Rate and temperature

dependence in unidirectional PEEK/Carbone-fibre laminates. *Composites Science and Technology*, 56, 1253-1260.

Friedrich, K. (1983). Crazes and shear bands in semi-crystalline thermoplastics. *Advances in Polymer Science*, 52/53, 225-274.

Friedrich, K., Walter, R., Carlsson, L.A., Smiley, A.J. et Gillespie Jr, J.W. (1989). Mechanisms for rate effects on interlaminar fracture toughness of carbon/epoxy and carbon/PEEK composites. *Journal of Materials Science*, 24, 3387-3398.

Funk, J.G. et Deaton, J.W. (1989). The interlaminar fracture toughness of woven graphite/epoxy composites. *NASA Technical Paper 2950*.

Garg, A. et Ishai, O. (1985). Hygrothermal influence on delamination behavior of graphite/epoxy laminates. *Engineering Fracture Mechanics*, 22, 413-427.

Gillespie, J.W. et Chapman, T.J. (1993). The influence of residual stresses on mode I interlaminar fracture of thermoplastic composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 6, 160-174.

Hashemi, S., Kinloch, A.J. et Williams, J.G. (1987). Interlaminar fracture of composite materials. *Proceedings, 6th International Conference on Composite Materials, 2nd European Conference on Composites (ICCM6/ECCM2)*, 3, Elsevier Applied Science Publishers, 254-264.

Hashemi, S., Kinloch, A.J. et Williams, J.G. (1989). Corrections needed in double-cantilever beam tests for assessing the interlaminar failure of fibre-composites. *Journal of Materials Science Letters*, 8, 125-129.

Hashemi, S., Kinloch, A.J. et Williams, J.G. (1990). The analysis of interlaminar fracture in uniaxial fibre-polymer composites. *Proc. R. Soc. Lond., A* 427, 173-199.

Hine, P.J., Brew, B., Duckett, R.A. et Ward, I.M. (1989). Failure mechanisms in continuous carbon-fibre reinforced PEEK composites. *Composites Science and Technology*, 35, 31-51.

Hornbogen, E. et Friedrich, K. (1980). On the use of partial properties to interpret the bulk crack propagation behaviour of coarse two-phase materials. *Journal of Materials Science*, 15, 2175-2182.

Hwang, W. et Han, K.S. (1989). Interlaminar fracture behavior and fiber bridging of glass-epoxy composite under mode I static and cyclic loadings. *Journal of Composite Materials*, 23, 396-430.

Irwin, G.R. et Kies, J.A. (1954) Critical energy rate analysis of fracture strength. *Welding Research Supplement*, 19, 193-198.

Jang B.Z. (1994). Advanced Polymer Composites: Principles and Applications. *ASM International*.

Jar, P.-Y.B., Cantwell, W.J., Davies, P. et Kausch, H.-H (1991). Effect of forming temperature on the mode I delamination resistance of carbon fibre-poly(ethylethyl ketone). *Journal of Materials Science Letters*, 10, 640-642.

Jar, P.-Y.B., Davies, P., Cantwell, W.J. et Kausch, H.-H. (1992). Deformation and fracture behaviour in mode I delamination of carbon fibre/PEEK composites. *Materials Forum*, 16, 197-204.

JIS K7086. (1993). Testing methods for interlaminar fracture toughness of carbon fiber reinforced plastics, *Japanese Industrial Standards*.

Johnson, W.S. et Mangalgi, P.D. (1987). Investigation of fiber bridging in double cantilever beam specimens. *Journal of Composites Technology and Research*, 9, 10-13.

Kageyama, K., Kimpara, I., Ohsawa, I., Hojo, M. et Kabashima, S. (1995). Mode I and mode II delamination growth of interlayer toughened carbon/epoxy (T800H/3900-2) composite system. *Composite Materials : Fatigue and Fracture*, 5, ASTM-STP 1230, R.H. Martin, American Society for Testing and Materials, 19-37.

Karger-Kocsis, J. (1995). Microstructural aspects of fracture in polypropylene and in its filled, chopped fiber and fiber mat reinforced composites. *Polypropylene : Structure, blends and composites*, 3, J. Karger-Kocsis, 142-196.

Kenane, M. et Benzeggagh, M.L. (1997). Mixed-mode delamination fracture toughness of unidirectional glass/epoxy composites under fatigue loading. *Composites Science and Technology*, 57, 597-605.

Kim, D.S., Cho, K., Kim, J.K. et Park, C.E. (1996). Effects of particle size and rubber content on fracture toughness in rubber-modified epoxies. *Polymer Engineering and Science*, 36, 755-768.

Kinloch, A.J. et Young, R.J. (1995). *Fracture Behaviour of Polymers*, 1ère édition, Chapman & Hall.

Lee, S.M. (1993). An edge crack torsion method for mode III delamination fracture testing, *Journal of Composites Technology and Research*, 5, 193-201.

Lee, W. I., Talbott, M. F. et Springer, G. S. (1987). Effects of cooling rate on the crystallinity and mechanical properties of thermoplastic composites. *Journal of Reinforced Plastic and Composites*, 6, 2-12.

Mall, S., Law, G.E. et Katouzian, M. (1987) Loading rate effect on interlaminar fracture toughness of a thermoplastic composite. *Delamination in Advanced Composites*, G.M. Newaz, 569-579.

Mall, S. (1989). Influence of resin on delamination and debonding mechanisms of composite materials under fatigue loading. *Key Engineering Materials*, 37, 209-224.

Mall, S., Yun, K.-T. et Kochhar, N.K. (1989). Characterization of matrix toughness effect on cyclic delamination growth in graphite fiber. *Composite Materials : Fatigue and Fracture*, 2, *ASTM-STP 1012*, P.A. Lagace, American Society for Testing and Materials, 296-310.

Martin, R.H. (1991). Characterizing mode I fatigue delamination of composite materials. *Mechanics Computing in 1990's and Beyond*, ASCE, Engineering Mechanics Specialty Conference May 20-22, 943-948.

Martin, R.H. (1991). Evaluation of the split cantilever beam for mode III delamination testing. *Composite Materials : Fatigue and Fracture*, 3, *ASTM-STP 1110*, T.K. O'Brien, American Society for Testing and Materials, 243-266.

Martin, R.H. (1996). Interlaminar fracture characterization. *Key Engineering Materials*, 121-122, 329-346.

Murri, G.B et Martin, R.H (1993). Effect of initial delamination on mode I and mode II interlaminar fracture toughness and fatigue fracture threshold. *Composite Materials :*

Fatigue and Fracture, 3, ASTM-STP 1110, W.W. Stinchcomb et N.E. Ashbaugh, American Society for Testing and Materials, 239-256.

Naik, R.A., Crews, J.H., Jr. et Shivakumar, K.N (1991). Effects of T-tabs and large deflections in double cantilever beam specimen tests. *Composite Materials : Fatigue and Fracture*, 3, ASTM-STP 1110, T.K. O'Brien, American Society for Testing and Materials, 169-186.

Nageswara Rao, B. et Acharya, A.R. (1995). Evaluation of fracture energy G_{IC} using a double cantilever beam fibre composite specimen. *Engineering Fracture Mechanics*, 51, 317-322.

Newaz, G. M., Lustiger, A. et Yung, J.-Y. (1989). Delamination growth under cyclic loading at elevated temperature in thermoplastic composites. *Advances in Thermoplastic Matrix Composite Materials*, ASTM-STP 1044, G.M. Newaz, American Society for Testing and Materials, 264-278.

O'Brien, T.K. (1982). Characterization of delamination onset and growth in a composite laminate. *Damage in Composite Materials*, ASTM-STP 775, K.L. Reifsnider, American Society for Testing and Materials, 140-167.

O'Brien, T.K. (1990). Delamination of composite materials. *Composite Materials Series*, 4, K.L. Reifsnider, Elsevier Science Publishers, 181-198.

O'Brien, T.K. et Martin, R.H. (1993). Round robin testing for mode I interlaminar fracture toughness of composite materials. *Journal of Composites Technology and Research*, 15, 269-281.

O'Brien, T.K. (1998). Interlaminar fracture toughness : the long and winding road to standardization. *Composites Part B*, 29B, 57-62.

Olley, R.H. et Basset, D.C. (1982). An improved permanganic etchant for polyolefines. *Polymer*, 23, 1707-1710.

Poursartip, A., Gambone, A., Ferguson, S. et Fernlund, G. (1998). In-situ SEM measurements of crack tip displacements in composite laminates to determine local G in mode I et II. *Engineering Fracture Mechanics*, 60, 173-185.

Polypropylene handbook: polymerization, characterization, properties, applications. (1996). E.P. Moore.

Prel, Y.L., Davies, P., Benzeggagh, M.L et De Charentenay, F.X. (1989). Mode I and mode II delamination of thermosetting and thermoplastic composites. *Composite Materials : Fatigue and Fracture*, 2, ASTM-STP-1012, P.A. Lagace, American Society for Testing and Materials, 251-269.

Ram, A. (1997). *Fundamentals of Polymer Engineering*, Plenum Press.

Rhee, K.Y. (1997). On the validity of applying the elastic work factor approach to determine G_{IC} of fiber-reinforced laminated composites. *Composite Structures*, 37, 57-63.

Rijsdijk, H.A., Constant, M. et Peijs, A.A.J.M. (1993). Continuous-glass-fibre-reinforced polypropylene composites: I. Influence of maleic-anhydride-modified polypropylene on mechanical properties. *Composites Science and Technology*, 48, 161-172.

Russell, A.J. et Street, K.N. (1985). Moisture and temperature effects on the mixed-mode delamination fracture of unidirectional graphite/epoxy. *Delamination and Debonding of*

Materials, ASTM STP 876, W.S. Johnson, American Society for Testing and Materials, 349-370.

Russell, A.J. (1987). Micromechanisms of interlaminar fracture and fatigue. *Polymer Composites*, 8, 342-351.

Saltykov, S.A. (1958). *Stereometric Metallography*. Metallurgizdat, Moscou.

Smiley, A.J. et Pipes, R.B. (1987). Rate effects on mode I interlaminar fracture toughness in composite materials. *Delamination in Advanced Composites*, G.M. Newaz, 670-687.

Schultz, J.M. (1974). *Polymer Materials Science*, Prentice et Hall, Englewood-Cliffs, 496-499.

Schultz, J.M. (1984). Microstructural aspects of failure in semicrystalline polymers. *Polymer Engineering and Science*, 24, 770-785.

Talbott, M.F., Springer, G.S. et Berglund, L.A. (1987). The effects of crystallinity on the mechanical properties of PEEK polymer and graphite fiber reinforced PEEK. *Journal of Composite Materials*, 21, 1056-1081.

Tan, P., Tong, L.Y., Steven, G.P. et Ishikawa, T. (2000). Behavior of 3D orthogonal woven CFRP composites. Part I. *Composites. Part A. Applied Science and Manufacturing*, 31, 259-271.

Todo, M. et Jar, P.-Y. (1998). Study of mode-I interlaminar crack growth in DCB specimens of fibre-reinforced composites. *Composites Science and Technology*, 58, 105-118.

Van den Oever, M. et Peijs, T. (1998). Continuous-glass-fibre-reinforced polypropylene composites. II. Influence of maleic-anhydride modified polypropylene on fatigue behaviour. *Composites*, 29 A, 227-239.

Varga, J. et Karger-Kocsis, J. (1993). The occurrence of transcrystallization or row-nucleated cylindritic crystallization as a result of shearing in a glass-fiber-reinforced polypropylene. *Composites Science and Technology*, 191-198.

Varga, J.(1995). Crystallization, melting and supermolecular structure of isotactic polypropylene. *Polypropylene : Structure, blends and composites*, 1, J. Karger-Kocsis.

Vautey, P. (1990). Cooling rate effects on the mechanical properties of a semi-crystalline thermoplastic composite. *SAMPE Quarterly*, 23-28.

Wagner, H.D., Lustiger, A., Marzinsky, C.N. et Mueller, R.R. (1993). Interlamellar failure at transcrystalline interfaces in glass/polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, 48, 181-184.

Wang, Y. et Zhao, D. (1995). Characterization of interlaminar fracture behaviour of woven fabric reinforced polymeric composites. *Composites*, 26, 115-124.

Williams, J.G. (1987). Large displacement and end block effects in the DCB interlaminar test in modes I and II. *Delamination in Advanced Composites*, G.M. Newaz.

Williams, J.G. (1989). The fracture mechanics of delamination tests. *Journal of Strain Analysis*, 24, 207-214.

Ye, L. (1992). Evaluation of the mode-I interlaminar fracture toughness for fiber-reinforced composite materials. *Composites Science and Technology*, 43, 49-54.

Ye, L. et Friedrich, K. (1993). Interlaminar fracture (mode II) of commingled yarn-based GF/PP composites. *Journal of Materials Science*, 28, 773-780.

Ye, L. et Friedrich, K. (1993). Mode I interlaminar fracture of co-mingled yarn based glass/polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, 46, 187-198.

Ye, L., Beehag, A. et Friedrich, K. (1995). Mesostructural aspects of interlaminar fracture in thermoplastic composites: is crystallinity key?. *Composites Science and Technology*, 53, 167-173.

Youssef, Y. et Denault, J. (1998). Thermoformed glass fiber reinforced polypropylene: microstructure, mechanical properties and residual stresses. *Polymer Composites*, 19, 301-309.

ANNEXE I: Procédure de polissage des composites PP/FV

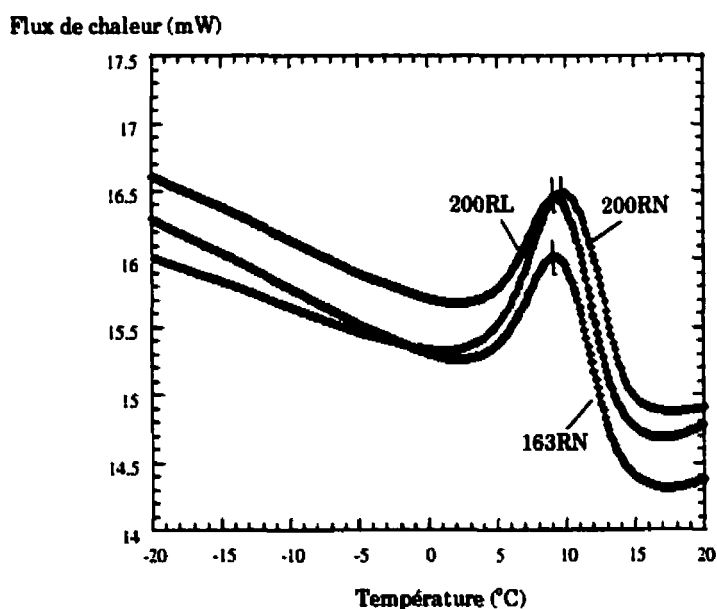
Plateau	Abrasif	Lubrifiant	Pression (N)	Vitesse (rpm)	Temps (s)
500	SiC	eau	80	300	2 x 20s ⁽¹⁾
800	SiC	eau	80	300	2 x 20s
1200	SiC	eau	80	300	2 x 20s
4000	SiC	eau	80	300	4 x 20s
DP Pan [*]	6 μ m	Red [*]	200	150	10 min
DP Pan [*]	3 μ m	Red [*]	200	150	10 min
Chemomet [*]		Mastermet ⁺	50→0	150	1 x 15s 1 x 45s

^{*} de chez Struers, ⁺ de chez Buehler

⁽¹⁾ (2 x 20s) signifie que l'on utilise 2 papiers abrasifs pendant 20 secondes chacun.

ANNEXE II: Détermination de la température de transition vitreuse (T_g) du PP par analyse DSC

Des échantillons composites d'environ 8 mg placés dans la DSC sont chauffés jusqu'à $+40^\circ\text{C}$ à un taux rapide de $40^\circ\text{C}/\text{min}$ puis refroidis immédiatement jusqu'à -40°C au même taux. Les courbes DSC obtenues pour les trois conditions testées présentent un pic au niveau de la transition vitreuse. Afin d'obtenir une bonne précision sur le pic, plusieurs cycles de chauffe/refroidissement ont été menés successivement.



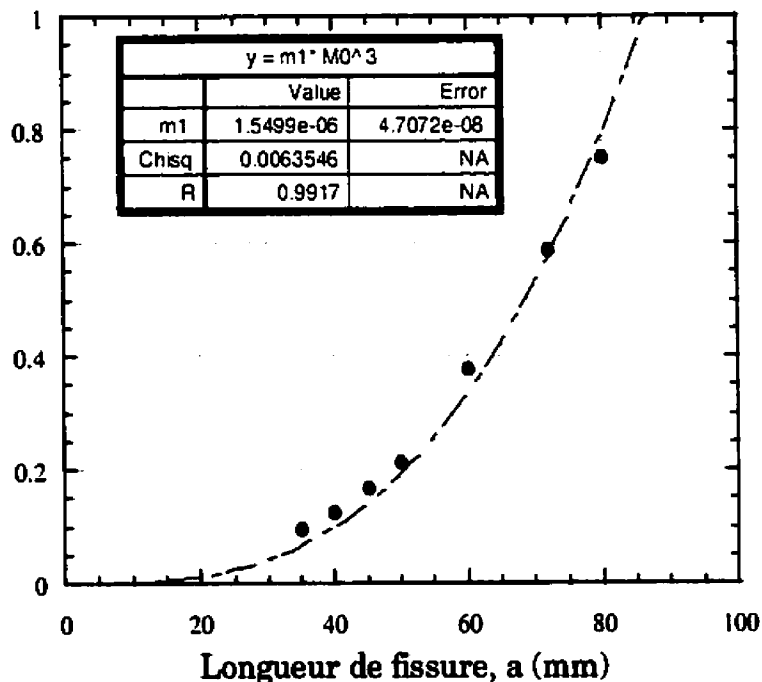
- 1) Chauffage de 30°C à 40°C à $40^\circ\text{C}/\text{min}$
- 2) Refroidissement de 40°C à -40°C à $40^\circ\text{C}/\text{min}$

Les mesures de la température correspondant au pic de la transition vitreuse sont données par le tableau suivant. La nature très cristallisable du PP explique la faible variation du T_g dans les trois conditions

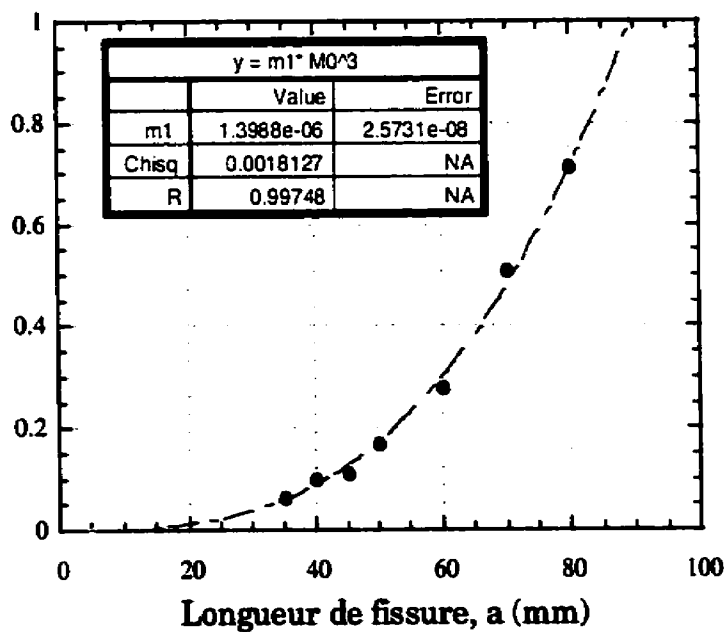
	163RN	200RN	200RL
T_g ($^\circ\text{C}$)	9.333	9.733	9.333

ANNEXE III : Courbes de calibration de complaisance

Complaisance, C (mm/N) **200RN 23°C**

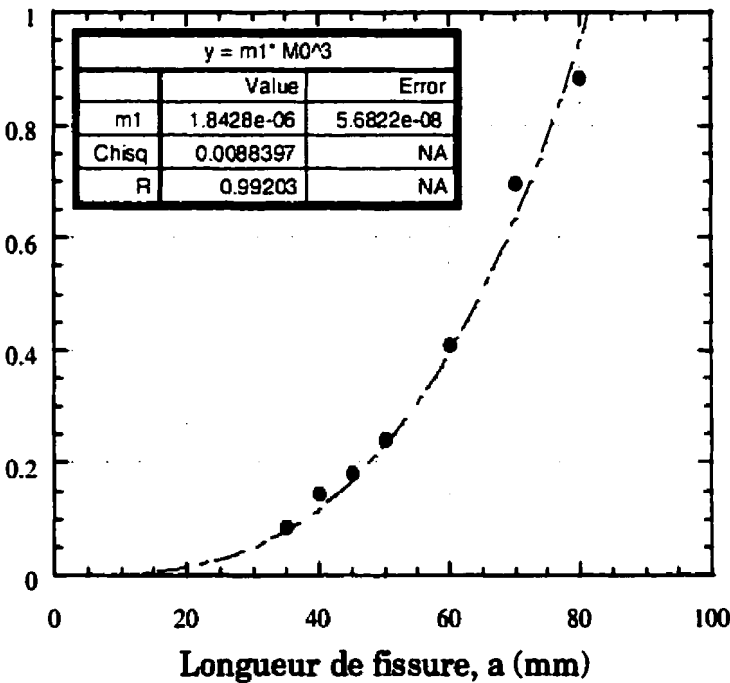


Complaisance, C (mm/N) **200RN -40°C**



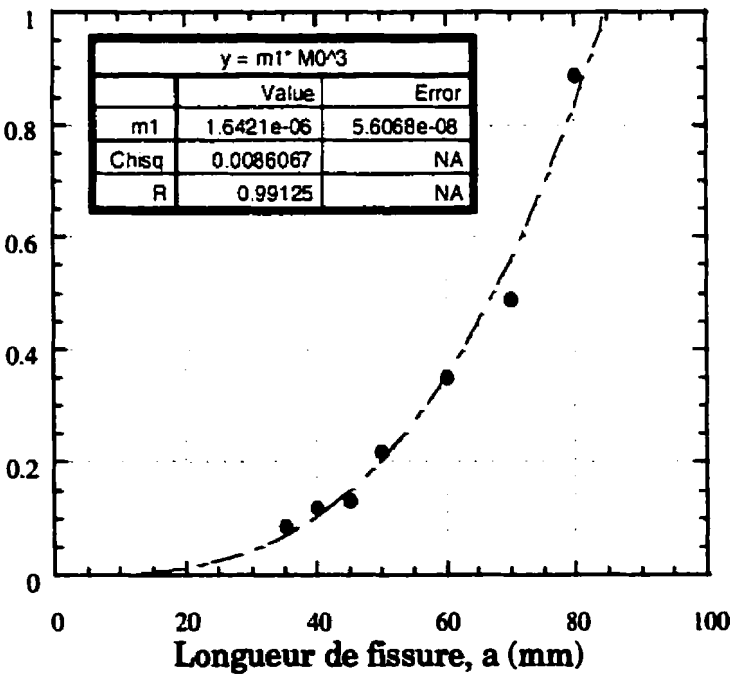
Complaisance C, (mm/N)

200RL 23°C



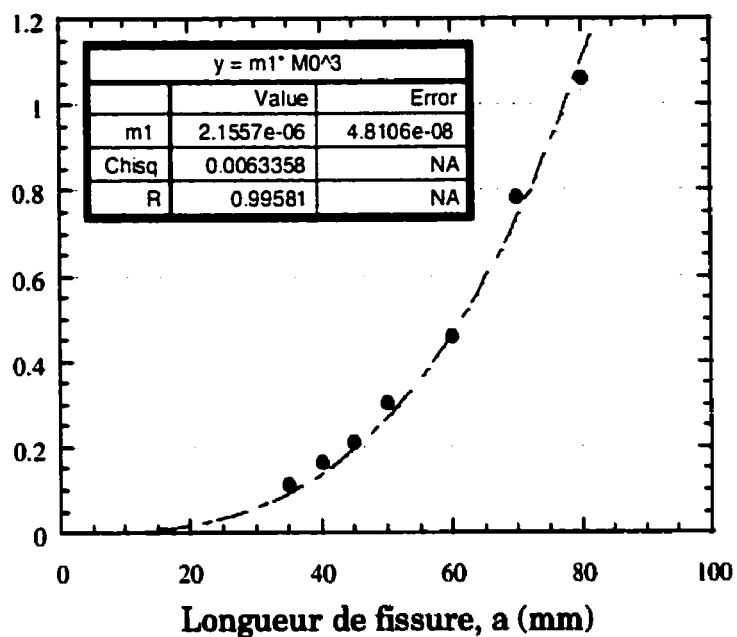
Complaisance, C (mm/N)

200RL -40°C



Complaisance, C (mm/N)

163RN 23°C



Complaisance, C (mm/N)

163RN -40°C

